

TESIS CARRERA DE DOCTORADO EN FÍSICA

**PROPIEDADES ELECTRÓNICAS DE LOS ESTADOS
NORMAL Y SUPERCONDUCTOR DE FeSe.**

Mg. M. Lourdes Amigó
Doctorando

Dra. Gladys Nieva
Director

Miembros del Jurado

Dr. Pablo Cornaglia

Dr. Victor Correa

Dr. Santiago Grigera

Junio de 2017

Laboratorio de Bajas Temperaturas – Centro Atómico Bariloche

Instituto Balseiro
Universidad Nacional de Cuyo
Comisión Nacional de Energía Atómica
Argentina

A mis padres,
a mi hermano,
a Jorge.

Índice de símbolos

λ : Longitud de onda

λ_L : Longitud de penetración

γ : Anisotropía

θ_ρ : Ángulo entre el campo magnético y la normal al plano de la muestra

φ_ρ : Ángulo entre el campo magnético y el punto medio del lado de un cristal

AFM: Antiferromagnético

ARPES: Angle Resolved Photo Emmission Spectroscopy

BCS: teoría Bardeen-Cooper-Schrieffer

BEC: teoría del condensado de Bose-Einstein

EDS: Energy Dispersive Spectroscopy

EDX: Energy-dispersive X-ray spectroscopy

FM: ferromagnético

FWHM: Full width at half maximum. Ancho a mitad de altura

H : Campo magnético

H_\perp : Campo magnético perpendicular al plano del cristal

H_\parallel : Campo magnético paralelo al plano del cristal

$H \parallel ab$: Campo magnético paralelo al plano ab

$H \parallel c$: Campo magnético paralelo al eje c

$H_{c2\perp}(0)$: Límite de temperatura cero del campo crítico superconductor para el campo perpendicular a la superficie del cristal

RRR: Residual Resistivity Ratio.

RX: Rayos X

SDW: onda de densidad de spin

SEM: Scanning electron microscopy - Microscopio electrónico de barrido

T : temperatura

T_c : Temperatura crítica superconductora definida como el hombro de la transición

T_s : Temperatura de la transición estructural

T^* : Temperatura del máximo en la resistividad

WHH: modelo de Werthamer, Helfand y Hohenberg

Índice de contenidos

Índice de símbolos	v
Índice de contenidos	vii
Resumen	xi
Abstract	xiii
1 Introducción	1
1.1 Superconductores basados en hierro	1
1.1.1 Características generales	1
1.1.2 Diagrama de fases	4
1.2 FeSe	6
1.2.1 Formas de aumentar la temperatura crítica	6
1.2.2 Compuesto padre	10
1.2.3 Estructura de bandas y superficie de Fermi en FeSe	11
1.2.4 Origen de la nematicidad	13
2 Propiedades de transporte	15
2.1 Ecuación de Boltzmann	15
2.2 Resistividad	16
2.2.1 Efecto Hall	16
2.2.2 Modelo de dos bandas	17
2.3 Efecto Seebeck	18
2.4 Ejemplos en FeSe	19
3 Técnicas experimentales	21
3.1 Crecimiento de muestras	21
3.1.1 Método de flujo	22
3.1.2 Método de transporte gaseoso	23
3.1.3 Crecimiento de policristales	25
3.2 Caracterización estructural	25

3.2.1	Difracción de rayos X	25
3.2.2	Difracción de neutrones	29
3.2.3	Microscopio electrónico de barrido	30
3.3	Mediciones de resistividad	31
3.3.1	Contactos	31
3.3.2	Instrumentos de medición	33
3.3.3	Criostatos	34
3.4	Mediciones de magnetización	35
3.4.1	SQUID	35
4	Mezcla de fases en $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$	37
4.1	Caracterización estructural y magnética de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$	37
4.2	Resistividad del estado normal de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$	42
4.3	Estado superconductor de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$	44
4.3.1	Régimen térmicamente activado	46
4.3.2	Dependencia angular de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$	47
4.3.3	Independencia de la resistividad con la dirección de la corriente en Fe_{1-y}Se	52
4.4	Conclusión	56
5	Comparación de Fe_{1-y}Se con $\beta\text{-FeSe}$	57
5.1	Caracterización estructural de $\beta\text{-FeSe}$	57
5.2	Magnetización en muestras con mezcla de fases y en $\beta\text{-FeSe}$	61
5.3	Propiedades de transporte	62
5.3.1	Difracción de neutrones	64
5.4	Conclusiones	67
6	Propiedades electrónicas en el estado normal de $\beta\text{-FeSe}$	69
6.1	Resistividad en el estado normal de $\beta\text{-FeSe}$	69
6.2	Resistividad con campo magnético aplicado	73
6.2.1	Magnetorresistencia transversal	74
6.2.2	Magnetorresistencia longitudinal	77
6.2.3	Efecto Hall	80
6.3	Tensión uniaxial en el plano ab	83
6.4	Conclusiones	88
7	Estado superconductor de $\beta\text{-FeSe}$	89
7.1	Campo crítico superconductor	89
7.2	Estado de vórtices	92

7.2.1	Maclas	92
7.2.2	Dependencias angulares	93
7.3	Efecto de la presión externa en el estado superconductor	95
7.3.1	Temperatura crítica	95
7.3.2	Corriente crítica	96
7.4	Conclusiones	98
8	Sustituciones en β-FeSe	99
8.1	Caracterización estructural	99
8.1.1	Tratamiento térmico para $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$	101
8.2	Propiedades de transporte	103
8.3	Estado superconductor	106
8.3.1	Campo crítico	106
8.3.2	Decoración magnética	107
8.4	Diagrama de fases	108
8.5	Conclusiones	110
9	Conclusiones	113
A	Señal Hall en la resistividad longitudinal	117
B	Efecto Seebeck en β-FeSe	121
C	Presión uniaxial	125
D	Régimen térmicamente activado	127
	Bibliografía	129
	Publicaciones	143
	Agradecimientos	145

Resumen

FeSe es uno de los miembros más importantes de la familia de superconductores basados en hierro debido a la simpleza de su estructura cristalina y a las propiedades electrónicas que presenta. El objetivo de esta tesis fue entender, a partir de mediciones de transporte y de la estructura cristalina, distintas características electrónicas propias de FeSe, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Se estudiaron dos tipos de cristales, unos que solo presentan la fase tetragonal superconductora, β , y otros, que además presentan una fase espuria, deficiente en hierro, regularmente encontrada en esta clase de materiales. Cada uno de estos dos tipos de materiales tiene sus propias características en el estado normal y en el superconductor.

En el caso de cristales con mezcla de fases, se observan características propias de defectos correlacionados. Estos actúan como centros de anclaje para los vórtices en el estado superconductor y se reflejan en mínimos en la resistividad para un ángulo entre la normal del cristal y el campo magnético de $\pm 34^\circ$. De la caracterización estructural y magnética, se obtiene que la fase espuria tiene un orden de vacancias de hierro que forman un plano denso para este mismo ángulo. Por otro lado, la unión entre esta fase y la superconductora puede estar actuando como defecto correlacionado. Al reemplazar selenio por telurio, desaparece el orden de vacancias en la fase deficiente en hierro. Por lo tanto, ya no hay un plano denso de vacancias por el cual se unan ambas fases. Esto se refleja en que ya no se observan mínimos extras en la resistividad y presentan un comportamiento similar al que se espera por la presencia solo de defectos puntuales.

Al comparar cristales con mezcla de fases con β -FeSe se observa una característica muy distintiva en la temperatura crítica. Los cristales con menor contenido de hierro y que presentan coexistencia de fases tienen una temperatura crítica mayor ($T_c=12.2(2)$ K) que los de β -FeSe ($T_c=9.5(1)$ K) en mediciones de resistividad. Para estudiar esta diferencia, se utilizaron mediciones de difracción de neutrones en policristales con características similares a los monocristales. De la comparación entre las mediciones para ambos tipos de policristales se observaron tensiones debidas al intercrecimiento en las muestras con mezcla de fases. Esto puede ser la causa microscópica del aumento de T_c .

Por otro lado, los cristales con solo la fase β -FeSe presentan características propias de un material con múltiples bandas. A temperaturas cercanas a la ambiente se hace muy relevante la contribución a la resistividad de los portadores térmicamente activados

debido a que β -FeSe es un semimetal. Esto se refleja en que la resistividad presenta un máximo en $T^*=228(1)$ K para la corriente en el eje c y mientras que para el caso del plano ab se encuentra a una temperatura mayor a 300 K. Este material presenta una transición estructural de tetragonal a ortorrómbica a una temperatura $T_s=90(1)$ K. Por debajo de esta temperatura aparece magnetorresistencia transversal anisotrópica. Nuevamente, está relacionada con las múltiples bandas presentes en el material y a la reestructuración que sufren en T_s . Por otro lado, la magnetorresistencia longitudinal es negativa para la corriente y el campo magnético en la dirección del eje c . En este caso se la puede asociar con las fluctuaciones magnéticas anisotrópicas que comienzan, al igual que la magnetorresistencia negativa, a temperaturas menores que T_s . En el estado superconductor también se observa un comportamiento relacionado con las múltiples bandas en la dependencia del campo crítico superconductor, H_{c2} , con la temperatura. Además, se obtienen indicios de la reconfiguración de maclas, que se forman por debajo de la transición estructural, con la presión y su influencia en la corriente crítica.

Finalmente, se estudiaron sustituciones en el lugar del selenio por telurio o azufre en cristales con solo la fase tetragonal. En ambos casos, se observa una disminución de la temperatura de la transición estructural. De la extrapolación de T_s en función del contenido de telurio, se obtiene que para $x \simeq 0.22$ en $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, la transición estructural y la superconductora tendrían temperaturas críticas similares. Sin embargo, en la región $0.1 < x < 0.35$ se obtienen cristales con dos fases tetragonales, una rica y otra pobre en telurio, por lo que no se puede llegar a la condición anterior. Por otro lado, se obtiene que T^* disminuye fuertemente con el contenido de telurio tanto en muestras con como sin mezcla de fases.

Palabras clave: SUPERCONDUCTORES BASADOS EN HIERRO, FeSe, PROPIEDADES DE TRANSPORTE, CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Abstract

FeSe is one of the most important members among the iron based superconductors. This is due to the simplicity of its crystalline structure and the richness of its electronic properties. The aim of this thesis is to understand different electronic properties of FeSe, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ and $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$, using transport and crystal structure measurements. We studied two different kinds of crystals, one of the pure β tetragonal superconducting phase and another which includes a spurious phase, deficient in iron and commonly found in these materials. Each of these types of crystals has its own interesting properties in the normal and in the superconducting states.

The crystals with mixture of phases present a behavior that is characteristic of the presence of correlated defects. These defects act as pinning centers for the vortex lattice in the superconducting state and, as a result, an extra minimum in the resistivity is observed for an angle of $\pm 34^\circ$ between the magnetic field and the normal to the crystal plane. The spurious phase presents order of the iron vacancies that form a dense plane at this same angle. This suggests that the interface between the spurious and the tetragonal phases act as a correlated defect. When replacing selenium by tellurium, the vacancy order disappears from the iron deficient phase. Therefore, there is no longer a dense plane of vacancies where the two phases can be joined, and accordingly, no extra minimum in the resistivity is observed.

A very distinctive characteristic is observed on the critical temperature, T_c , when comparing the crystals with mixture of phases with β -FeSe. In resistivity measurements, the crystals with less iron content and phase coexistence show a higher critical temperature ($T_c=12.2(2)$ K) than the crystals of β -FeSe ($T_c=9.5(1)$ K). To study this difference, we use neutron diffraction measurements in polycrystals with similar characteristics to the crystals. From the comparison between the measurements of both types of polycrystals, we observed that there is stress due to the intergrowth in the samples with mixture of phases. We identify this as a possible microscopic cause for the enhancement of T_c .

Crystals with only tetragonal β -FeSe present several signatures proper of a multi-band material. We find that the contribution of the thermally activated carriers is very important near room temperature given that β -FeSe is a semimetal. This is reflected in a maximum in the resistivity at $T^*=228(1)$ K for the current in the c axis and at a

temperature higher than 300 K for the current in the ab plane. The material presents a structural transition from a tetragonal to an orthorhombic phase, at a temperature $T_s=90(1)$ K. For $T<T_s$, there is anisotropic transversal magnetoresistance. This is related with the multiband behavior of the material and with the reconstruction of the band structure at T_s . On the other hand, there is negative longitudinal magnetoresistance for the case of the current and the magnetic field parallel to the c axis. This could be related with the anisotropic spin fluctuation beginning below T_s . In the superconducting state, we also inferred a multiband behavior from the dependence of the critical field H_{c2} with temperature. Additionally, we obtain indications of a twin boundary reconfiguration with pressure and of its influence on the critical current.

Finally, we study the substitution in the selenium place for tellurium or sulphur on crystals with only the tetragonal phase. In both cases, we observe a decrease on the structural transition temperature. From the extrapolation of T_s as a function of the tellurium content, we obtain that for $x\simeq 0.22$ in $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, the structural and the superconducting transition should have similar critical temperatures. However, in the range $0.1<x<0.35$ we obtain crystals with two tetragonal phases, one rich and the other poor in tellurium, so it is not possible to reach the above condition. On the other hand, in both samples with or without mixture of phases, we obtain a fast decrease of T^* with the tellurium content.

Keywords: IRON BASED SUPERCONDUCTORS, FeSe, TRANSPORT PROPERTIES, STRUCTURAL CHARACTERIZATION

Capítulo 1

Introducción

“The iron age of high-temperature superconductivity”

— Iron based superconductors community

1.1 Superconductores basados en hierro

1.1.1 Características generales

El primer superconductor basado en hierro fue LaFePO descubierto en 2006 por el grupo de Hosono[1] con una temperatura crítica, T_c , del orden de 4 K. Este material no llamó la atención de la comunidad científica debido a su baja temperatura crítica. Sin embargo, en 2008 presentaron un nuevo compuesto basado en hierro, $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, que presentaba superconductividad con $T_c \sim 26$ K[2]. Este compuesto causó un gran entusiasmo, ya que estaba dando origen a una nueva familia de superconductores de alta temperatura crítica luego de los cupratos. A partir de ese momento, se descubrieron numerosos materiales basados en hierro que presentan superconductividad y tienen la misma estructura que $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$.

En una primera instancia, se observó que el compuesto padre en los superconductores basados en hierro es antiferromagnético al igual que en los cupratos superconductores. Por lo tanto, se especuló con que el mecanismo que da origen a la superconductividad podía ser el mismo en ambos casos[3]. Sin embargo, con el avance de la investigación se observaron importantes diferencias entre el tipo de antiferromagnetismo de ambas familias de compuestos. Por un lado, el compuesto padre de los cupratos es un aislante de Mott, es decir, la teoría de bandas dice que debería conducir, pero debido a la repulsión coulombiana, el material es aislante. Mientras que el compuesto padre en los superconductores basados en hierro es un semimetal que presenta una onda de densidad de espín. Por otro lado, los superconductores basados en hierro pueden resultar atractivos para aplicaciones ya que son menos anisotrópicos

que los cupratos superconductores y poseen un campo crítico mayor. Además la coexistencia entre superconductividad y magnetismo que presentan algunos materiales puede resultar atractiva para la espintrónica[4].

Todos los compuestos superconductores basados en hierro tienen una estructura cristalina tetragonal y están caracterizados por poseer planos de FeAs o FeSe. A estos materiales se los puede clasificar en familias según los elementos que separen a estos planos. En la figura 1.1 se muestran las principales familias llamadas 1111, 122, 111 y 11. Las estructuras que separan los planos de FeAs o FeSe son tierra rara-oxígeno, metal alcalino divalente, metal alcalino monovalente y sin separación para las familias 1111, 122, 111 y 11, respectivamente. En el caso de 1111 y 122, solo presentan superconductividad al dopar el material en cualquiera de sus elementos[5]. La máxima temperatura crítica superconductora para la familia 1111 es $T_c=56.3$ K para el compuesto $Gd_{0.8}Th_{0.2}FeAsO$ [4]. Por otro lado, la familia 122 es la más estudiada dado el gran tamaño de sus cristales y tiene una T_c máxima de 38 K para $Ba_{1-x}K_xFe_2As_2$ [4]. Por el contrario, la familia 111 presenta superconductividad sin necesidad de dopar el material con $T_c\sim 18$ K para $LiFeAs$. Dopajes en el lugar del hierro por cobalto o níquel aumentan levemente el valor de la temperatura crítica superconductora[6]. Finalmente, la familia de estudio de esta tesis, FeSe, también presenta superconductividad sin necesidad de dopar el material con $T_c\sim 8.5$ K. Al dopar en el lugar del selenio con telurio o azufre aumenta la temperatura crítica.

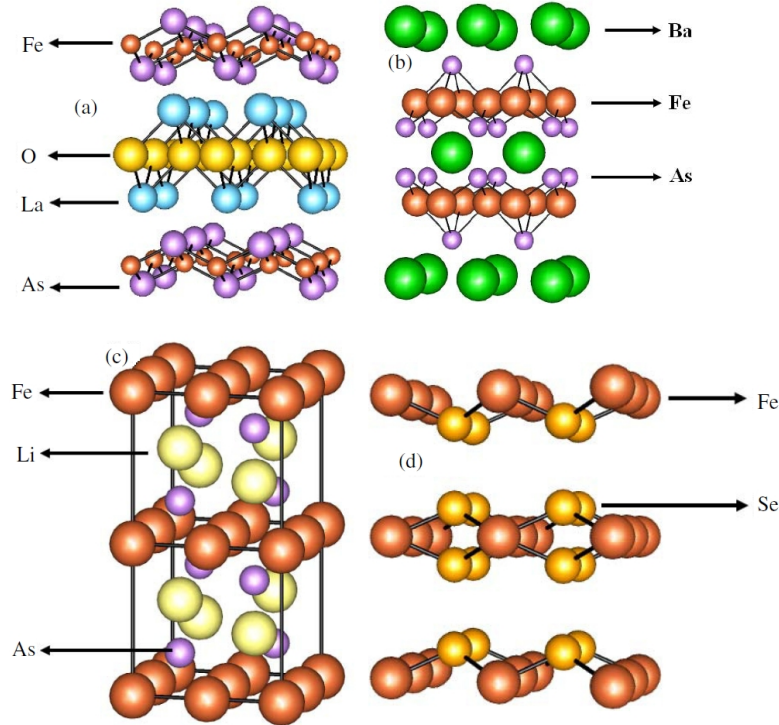


Figura 1.1: Estructura cristalina de a) $LaFeAsO$ (1111), b) $BaFe_2As_2$ (122), c) $LiFeAs$ (111) y d) $FeSe$ (11)[5].

Hay otros compuestos que también pertenecen a los superconductores basados en hierro que intercalan elementos o estructuras entre los planos de FeSe para incrementar el parámetro de red y sobre todo la temperatura crítica superconductora. Entre estos compuestos está $A_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$, donde A es algún metal alcalino (K, Rb, Cs, Tl)[7]. Tienen una $T_c \sim 30$ K y presentan mezcla de fases, superconductora y aislante. También se encuentra $(\text{NH}_3)_y\text{Cs}_{0.4}\text{FeSe}$ con $T_c \sim 32$ K, el cual presenta dos domos¹ superconductores en función de la presión. El domo superconductor de mayor presión presenta una temperatura crítica máxima de 49 K para 21 GPa, que es uno de los valores más grandes reportados en muestras de bulto basadas en FeSe[8].

La estructura de bandas de todos los materiales pertenecientes a los superconductores basados en hierro se está estudiando intensamente utilizando mediciones de ARPES (*Angle Resolved Photo Emission Spectroscopy*) y cálculos teóricos[9, 10]. Debido al campo cristalino tetragonal uno espera que los orbitales 3d del hierro se desdoblen en dos conjuntos. Uno, lo forman los dos orbitales de menor energía y se los llama e_g y el otro conjunto, lo componen los tres orbitales de mayor energía llamados t_{2g} . Sin embargo, en los superconductores basados en hierro, el campo cristalino es muy chico por lo que esta separación en energía es prácticamente nula. Por lo cual, todos los orbitales 3d del hierro participan de las bandas de conducción cerca del nivel de Fermi. Por otro lado, los orbitales 4p del arsénico/selenio no se encuentran cerca del nivel de Fermi. Por lo tanto, el principal mecanismo de conducción es el salto entre átomos de hierro, sin pasar por los átomos de arsénico o selenio. Esta es una gran diferencia con los cupratos superconductores en los cuales los átomos de oxígeno juegan un rol fundamental en la conducción[11].

De la estructura de bandas se puede ver que todos los superconductores basados en hierro son semimetales. En la figura 1.2 se muestra la diferencia esquemática de la estructura de bandas para un metal, un semimetal, un semiconductor y un aislante.

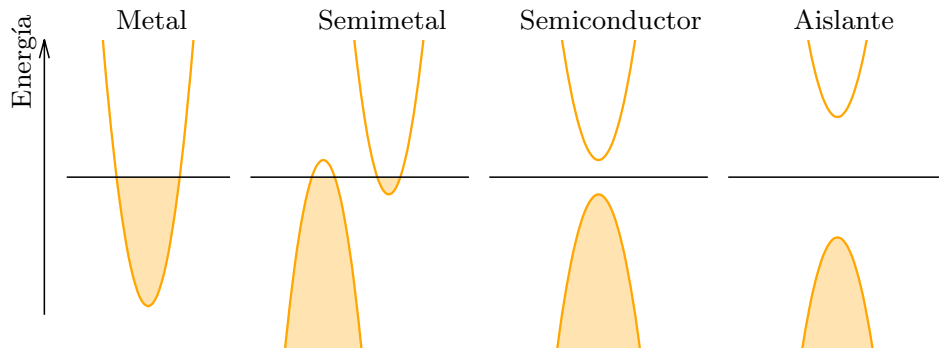


Figura 1.2: Esquema de la estructura de bandas para un metal, un semimetal, un semiconductor y un aislante.

¹En un diagrama de fases, a la región por debajo de la curva de T_c en función, por ejemplo de la presión, se la denomina domo superconductor.

Los semimetales poseen por lo menos una banda tipo electrón y otra tipo hueco, que pueden estar desplazadas en k y tienen muy poco solapamiento en energía. Se los llama compensados si presentan el mismo número de huecos que de electrones. Tienen una baja densidad de portadores, en el caso de FeSe $n \sim 3 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ [12], comparado con $10^{22} - 10^{23} \text{cm}^{-3}$ de los metales [13]. Sin embargo, presentan un mayor número de portadores que un semiconductor, $n < 10^{17} \text{cm}^{-3}$ y a diferencia de éstos últimos, la resistencia es finita a temperaturas tendiendo a cero.

1.1.2 Diagrama de fases

La figura 1.3 muestra el diagrama de fases esquemático para los superconductores basados en hierro. El compuesto padre presenta una transición estructural de tetragonal a ortorrómbica. A una temperatura menor, hay una transición magnética dando origen a una onda de densidad de espín (SDW). Al dopar al material con electrones o huecos, ambas transiciones disminuyen de temperatura. Para algún dopaje crítico aparece superconductividad que, dependiendo del material, coexiste o no con el magnetismo. Por otro lado, la transición estructural y la magnética mueren en el máximo del domo superconductor [4].

Como se mencionó anteriormente el magnetismo de los compuestos padre es diferente del que presentan los superconductores basados en cobre. Mientras que estos últimos son aislantes de Mott antiferromagnéticos, los superconductores basados en hierro son semimetales que presentan una SDW por debajo de la temperatura de or-

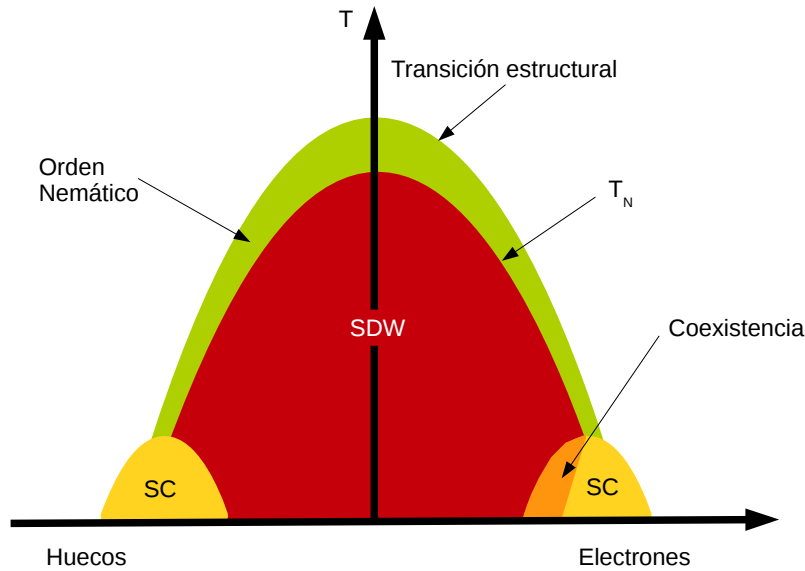


Figura 1.3: Diagrama de fases esquemático de los superconductores basados en hierro en función del dopaje con electrones o huecos [4].

den. Las familias 1111, 122 y 111² presentan un antiferromagnetismo colineal con el momento alineado con el eje a de la fase ortorrómbica[14]. Estas diferencias entre los compuestos padres de los superconductores basados en hierro o cobre pueden indicar que la superconductividad está más relacionada con la cercanía a una fase magnética y no, en especial, con las características específicas de esta fase[15].

Por debajo de la transición estructural, los superconductores basados en hierro presentan orden nemático. En una transición nemática se reduce la simetría rotacional sin romperse la simetría traslacional ni temporal. Por ejemplo, a una transición estructural de tetragonal a ortorrómbica se la considera nemática cuando los cambios en la estructura electrónica son más importantes que los estructurales. El origen de la transición nemática puede estar inducido por fonones o electrones. En estos últimos hay que distinguir si se trata de fluctuaciones magnéticas o de carga/orbitales. Este origen es un punto de intensa discusión en los superconductores basados en hierro. La dificultad radica en que si bien el orden nemático está inducido por fonones o fluctuaciones magnéticas o de carga/orbitales, a continuación se ordenan los restantes, siendo muy complicado distinguir cuál fue el originante. Es decir, por lo general, una transición nemática está acompañada por una transición estructural y magnética. Se espera que si la transición tiene un origen electrónico, las fluctuaciones que dan origen a esta transición sean las mismas que las de la fase magnética y superconductora. Por otro lado, tanto en los cupratos como en los superconductores de fermiones pesados se cree que puede haber una fase nemática. Este sería un punto en común a todos los superconductores de alta temperatura y podría dar una pista para una explicación unificada. Además, la superconductividad tiene que ser compatible con las fluctuaciones presentes en el material. Mientras que las fluctuaciones orbitales favorecen una simetría s^{++} de la función de onda superconductora, las fluctuaciones magnéticas favorecen una simetría s^{+-} o d [16].

Los detalles del diagrama de fases dependen fuertemente del material. Por ejemplo, en $\text{BaFe}_{2-x}\text{Ni}_x\text{As}_2$, al incrementar el contenido de níquel (dopaje con electrones) disminuye la temperatura de la transición estructural y magnética como se espera en esta clase de materiales. Sin embargo, estas transiciones desaparecen abruptamente como función del dopaje, cerca del máximo del domo superconductor[14]. Lo mismo sucede para $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$, salvo que no presenta superconductividad cuando están presentes las transiciones estructural y magnética[17]. Si bien hay materiales donde aseguran que la superconductividad y el magnetismo coexisten, hay otros como $\text{K}_x\text{Fe}_{2-y}\text{Se}_2$ donde se ve que ambas fases están segregadas[7]. Por otro lado, en la parte del diagrama de fases dopado con huecos, por ejemplo para $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$ y $\text{Ba}_{1-x}\text{Na}_x\text{Fe}_2\text{As}_2$, la transición estructural y magnética ocurren para la misma temperatura[14]. Además, hay mate-

² NaFeAs presenta antiferromagnetismo. Sin embargo, LiFeAs no entra en esta descripción ya que es superconductor sin dopaje.

riales que presentan dos tipos de domos superconductores en función del dopaje o la presión. Entre estos materiales se encuentran $\text{LnFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$ con $\text{Ln}=\text{La}, \text{Ce}, \text{Sm}$ y Gd como función de x [18], FeSe y $\text{A}_y\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$ con $\text{A}=\text{K}, \text{Tl}, \text{Rb}$ como función de la presión. Este comportamiento también se ha observado en numerosos superconductores no convencionales como los cupratos, los fermiones pesados y los orgánicos. Ambos domos tienen características propias diferentes tanto en el estado superconductor como en el normal[19].

1.2 FeSe

En los últimos años, la investigación en FeSe ha tomado un gran impulso ya que se han podido obtener monocristales de un tamaño aceptable para las distintas investigaciones y de buena calidad con solo la fase tetragonal superconductora (fase β). Además de la mejora en la calidad de los cristales, este material es de gran importancia para encarar la investigación de todos los superconductores basados en hierro. Esto se debe, por un lado, a que es el material más simple estructuralmente de todas las familias ya que no tiene capas intercaladas entre los planos de FeSe . Por otro lado, la transición nemática no viene acompañada de orden magnético de largo alcance[20]. Esto lo hace el escenario ideal para tratar de entender el orden nemático y el origen de la superconductividad en esta clase de materiales.

A pesar de la simpleza de su estructura cristalina, FeSe tiene un comportamiento bastante rico y complejo. Una característica importante es que la energía de Fermi³, el gap superconductor y la energía Zeeman⁴ tienen valores muy similares[21]. En este régimen aparece nueva física⁵. Una consecuencia es la apertura de un *pseudo-gap* y la presencia de fluctuaciones superconductoras por debajo de 20 K[22], es decir, a una temperatura del orden de $2T_c$. Además, también se ha identificado una nueva fase superconductora a bajas temperaturas y altos campos cuyas características están bajo estudio[21, 23].

1.2.1 Formas de aumentar la temperatura crítica

La temperatura crítica de FeSe es relativamente baja, $T_c \sim 8.5 \text{ K}$, comparada con el resto de los superconductores basados en hierro. Sin embargo, se incrementa notablemente al realizar sustituciones en el lugar del selenio, aplicar presión hidrostática o realizar una

³Definida como la distancia entre el potencial químico y el fondo (tope) de la banda para electrones (huecos).

⁴Evaluada en un campo magnético cercano al campo crítico superconductor de una temperatura $T < T_c$.

⁵Se considera que está en el límite entre ser un sistema poco acoplado descrito por la teoría Bardeen-Cooper-Schrieffer (BCS) y un sistema fuertemente acoplado descrito por la teoría del condensado de Bose-Einstein (BEC)[21].

monocapa del material sobre un sustrato de SrTiO_3 . De esta manera se convierte en el superconductor basado en hierro con la mayor temperatura crítica superconductora[24].

Sustituciones en FeSe

La sustitución más estudiada para tratar de aumentar la T_c es reemplazar selenio por telurio. Esta sustitución es isoelectrónica y, como el telurio tiene mayor tamaño que el selenio, se ejerce una presión química negativa en la red. Un esquema del diagrama de fases de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ se muestra en la figura 1.4. El domo superconductor se observa para un amplio rango de dopaje, entre $x=0$ y $x\sim 0.8$, con un máximo de $T_c\sim 15\text{ K}$ para $x\sim 0.5$ [25]. Por otro lado, FeSe presenta una transición estructural de tetragonal a ortorrómbica con orden nemático en $T\sim 90\text{ K}$. Esta transición desaparece rápidamente al agregar telurio, aunque no hay muchos estudios al respecto[26]. Además, hay una zona del diagrama de fases ($0.1 > x > 0.3$) donde se obtienen cristales con mezcla de fases tetragonales con distintos contenidos de telurio[27]. A esta región se la llama zona de miscibilidad[26] y se marca con un sombreado gris en la figura 1.4. No obstante, se han podido obtener películas delgadas en esta zona. Por un lado, se observa un rápido aumento de T_c en la zona de miscibilidad, encontrando el máximo valor para un contenido de telurio de ~ 0.2 , en contradicción con las muestras de bulto. Sin embargo, no han podido identificar la transición estructural para ninguna concentración de telurio[28]. Finalmente, en el otro extremo del diagrama de fases se encuentra FeTe que tiene una transición magnética y estructural de tetragonal a monoclinica cerca de los 70 K [26].

Otra manera de incrementar la temperatura crítica es con la sustitución de selenio por azufre, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Al tener un tamaño menor que el selenio, se espera una presión química positiva. En este caso, la temperatura de la transición estructural

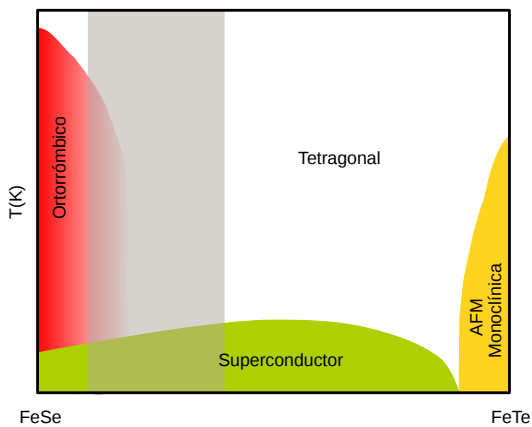


Figura 1.4: Esquema del diagrama de fases de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ [25, 26]. En la zona sombreada en gris no hay reportes de cristales.

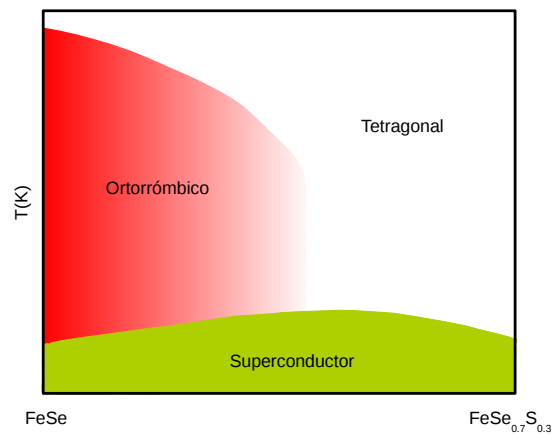


Figura 1.5: Esquema del diagrama de fases de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ [29].

disminuye, mientras que la de la transición superconductora aumenta al incrementar x , ver figura 1.5. En monocristales no se han estudiado concentraciones de azufre mayores a $x \sim 0.15$ [29–31], mientras que en policristales se muestran resultados hasta $x = 0.5$. En estos últimos se observa un máximo de $T_c \sim 16$ K para $x \sim 0.2$ [32]. Por otro lado, en el otro extremo del diagrama de fases se encuentra FeS que también presenta superconductividad con $T_c = 5$ K[33]. Sin embargo, no hay registros de cómo es la zona intermedia, es decir, si son domos superconductores separados o no. FeS tiene varias características similares a FeSe. Por ejemplo, tiene una estructura tetragonal, aunque no se ha registrado ninguna transición estructural. Por otro lado, presenta un comportamiento similar al de FeSe en la resistividad con campo magnético[34].

Finalmente, se han intentado diversas sustituciones en el lugar del hierro. Para metales de transición, hay ciertos elementos que en muy bajas concentraciones se observa una importante disminución de la temperatura crítica, como titanio, vanadio, cobalto, cobre y níquel[31, 32, 35]. Por ejemplo, para $\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ con $x = 0.04$, la temperatura crítica es $T_c \sim 3$ K y ya no presenta signos de la transición estructural[31]. Por otro lado, se reporta que el manganeso en bajas concentraciones no modifica la temperatura crítica[35]. Para el cromo hay reportes contradictorios, mientras en algunos trabajos indican que T_c disminuye rápidamente, en otros muestran un leve incremento para muestras con exceso de cromo (FeCr_xSe)[35, 36]. Sin embargo, la mayoría de las muestras estudiadas en estos trabajos presentan mezcla de fases y el cambio en la temperatura crítica se puede deber a la mezcla de fases y no al nuevo metal que se incorporó en la red.

Presión hidrostática

Los primeros registros de mediciones aplicando una presión hidrostática son del 2008 en policristales o monocristales con mezcla de fases[37–39]. A pesar de la baja calidad de las muestras, se reportó un importante incremento de la temperatura crítica llegando a 37 K para una presión de 6 GPa. A presiones mayores, la T_c disminuye rápidamente y se observa una transición estructural de tetragonal a hexagonal compacta. Para $P \sim 12$ GPa se completa la transición estructural y la temperatura crítica superconductora se anula.

Estudios más recientes con muestras monocristalinas con solo la fase tetragonal, muestran un diagrama de fases más detallado, como el que se esquematiza en la figura 1.6[40]. Se distinguen tres regiones de presión. A presiones bajas $P < 2$ GPa, se observa que la temperatura de la transición estructural disminuye con presión, llegando a desaparecer para $P \sim 2$ GPa. La temperatura crítica superconductora muestra un domo en esta región con un máximo de $T_{c \text{ máx}} \sim 15$ K. En presiones intermedias, cuando la temperatura de la transición estructural prácticamente se anula, surge orden magnético de

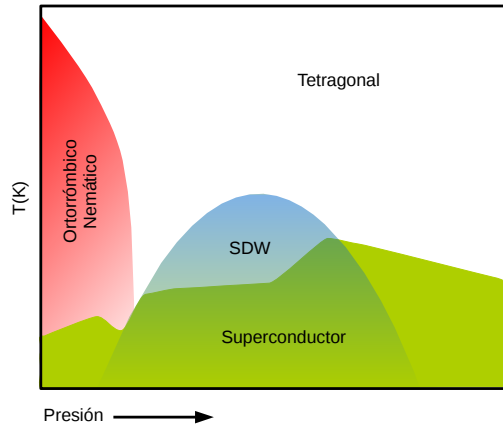


Figura 1.6: Esquema del diagrama de fases de FeSe en función de la presión hidrostática[40].

largo alcance (SDW). Por otro lado, la temperatura crítica superconductora tiene un fuerte incremento a $T_c \sim 20$ K. Mientras está presente el domo magnético, T_c permanece prácticamente constante. El domo magnético tiene una temperatura máxima de orden de 45 K para una presión de 4.8 GPa. La situación cambia drásticamente al superar los 5 GPa. Desaparece el orden magnético y la T_c tiene un importante incremento llegando a 38.5 K para $P=5.8$ GPa.

Estudios teóricos predicen que la falta de magnetismo en FeSe se debe a una importante frustración magnética. Al aplicar presión se estaría rompiendo esta frustración y aparecería orden magnético de largo alcance. Sin embargo, presentan muchas diferencias con los diagramas de fases de los otros superconductores basados en hierro. En FeSe, los órdenes nemático y magnético parecen competir ya que uno aparece cuando desaparece el otro. Por otro lado, la superconductividad parece íntimamente relacionada con el orden magnético, aunque tiene diferencias con los otros superconductores ya que no presenta el máximo del domo superconductor cuando desaparece el orden magnético, sino que presenta un salto abrupto.

Finalmente, la sustitución en FeSe de azufre por selenio se considera como una presión química positiva que se podría parecer a una presión hidrostática. Al comparar los diagramas de fases (figuras 1.5[29] y 1.6[40]) se ve que, para poder estudiar la equivalencia de las presiones, hacen falta mediciones de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x > 0.15$. Para los cristales con el mayor contenido de azufre, $x=0.15$, se observa la transición estructural en 60 K. Sin embargo, en las mediciones con presión hidrostática para ver efectos relacionados con la fase magnética, la transición estructural está por debajo de 50 K. Por lo tanto, hacen falta más estudios con sustituciones mayores a $x=0.15$ para ver la equivalencia entre ambas presiones.

Monocapas de FeSe

Hasta el 2012, los reportes de la máxima temperatura crítica en los superconductores basados en hierro era para $\text{SmFeAsO}_{1-x}\text{F}_x$ con $T_c=55\text{ K}$. Sin embargo, en ese año se reportó un gran *gap* superconductor ($\sim 20.1\text{ meV}$ a 4.2 K) en una monocapa de FeSe sobre SrTiO_3 con mediciones de STM (*Scanning Tunneling Microscope*)[24, 41]. Estas mediciones despertaron mucho interés, ya que la obtención de un *gap* superconductor $\sim 20.1\text{ meV}$ puede indicar una alta temperatura crítica. Las mediciones de resistividad de estas monocapas recién se reportan en 2014[24], para FeSe sobre un sustrato de SrTiO_3 dopado con Nd. ¡En las cuales se obtuvo una temperatura crítica de 109 K !

Si bien todavía están en estudio las causas de la alta temperatura crítica, existen principalmente dos mecanismos importantes que cooperan. Por un lado, se propone un mecanismo de acoplamiento puramente electrónico que puede estar dado por interacciones antiferromagnéticas. Para este mecanismo es necesario el alto dopaje de electrones que tienen las monocapas de FeSe. Por el contrario, una bicapa de FeSe tiene un dopaje mucho menor y la temperatura crítica desciende abruptamente[42]. El otro mecanismo es la interacción de los electrones de FeSe con los fonones de SrTiO_3 . Esta interacción solo se da en la interfaz entre ambos materiales[41].

1.2.2 Compuesto padre

Si bien numerosos trabajos proponen al FeTe como compuesto padre del FeSe, todavía no hay un consenso general sobre este tema[43–46]. Esto se debe a las diferencias entre FeTe y el resto de los compuestos padre de los superconductores basados en hierro. Una diferencia importante es el tipo de magnetismo. Por un lado, en los compuestos padre, el vector de onda tiene dirección (π, π) y conecta partes de la superficie de Fermi de electrones y huecos, mientras que FeTe tiene un vector de onda con dirección $(\pi, 0)$. Además, este vector de onda cambia de conmensurado a inconmensurado dependiendo del contenido de hierro. Por lo tanto, el mecanismo del magnetismo en el caso de FeTe es muy diferente de los compuestos padre de las otras familias de superconductores basados en hierro[43]. Por otro lado, el diagrama de fases de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ se parece muy poco al de los demás superconductores basados en hierro. Como ya se mostró en el diagrama de fases esquemático, ver figura 1.3, al dopar el compuesto padre desaparecen las transiciones estructural, nemática y magnética, mientras que aparece superconductividad. En FeTe no se ha reportado orden nemático, mientras que si está presente en FeSe que está en el otro extremo del diagrama de fases[20]. Por otro lado, la transición estructural en FeTe está reportada de tetragonal a monoclínica y no a ortorrómbica como en el resto de los compuestos padre[47].

Otra propuesta de compuesto padre para FeSe es Fe_4Se_5 [44, 45]. Este material es análogo al que se propone para el superconductor $\text{A}_{1-y}\text{Fe}_{2-x}\text{Se}_2$. Presenta una transición

antiferromagnética, además de una transición de tetragonal a ortorrómbica. Al dopar con electrones a Fe_4Se_5 , es decir, disminuir el número de vacancias, desaparece la fase magnética y aparece superconductividad. Sin embargo, es un material aislante en vez de semimetal como el resto de los compuestos padre de los superconductores basados en hierro. Todavía están bajo estudio los compuestos padre de los materiales con selenio, pero podría haber una diferencia entre los pnictidos y los calcogenuros basados en hierro.

1.2.3 Estructura de bandas y superficie de Fermi en FeSe

La estructura de bandas se está estudiando intensamente desde el 2014 de manera experimental, cuando aparecieron los primeros cristales sin mezcla de fases. Aún hoy en día está abierta la discusión de los cambios en la estructura de bandas alrededor de la transición estructural. A lo largo de esta sección se analizan y describen los principales puntos en discusión.

Un esquema de la superficie de Fermi se muestra en la figura 1.7a). Está compuesta por superficies casi cilíndricas con una baja dispersión a lo largo de k_z centradas en los puntos M y Γ [48]. Las bandas centradas en el punto M, por encima de la transición estructural, están compuestas por tres de tipo electrón y tres de tipo hueco, como se muestra en la figura 1.7b). Estas últimas no atraviesan el nivel de Fermi. Dos bandas tipo electrón y dos tipo hueco tienen carácter d_{xz}/d_{yz} y están degeneradas, mientras que las dos restantes son de carácter d_{xy} . Sobre este punto hay un consenso general[9, 48]. Por otro lado, en el punto Γ se observan tres bandas tipo hueco, ver figura 1.7c). Las bandas α y β tienen carácter d_{xz}/d_{yz} [48] mientras que la banda γ tiene carácter d_{xy} [9]. La separación entre las bandas α y β puede estar relacionado con el acoplamiento espín-órbita, lo que resulta en una separación de unos 20 meV. La banda α se encuentra siempre por encima del nivel de Fermi y γ por debajo de este[9, 48].

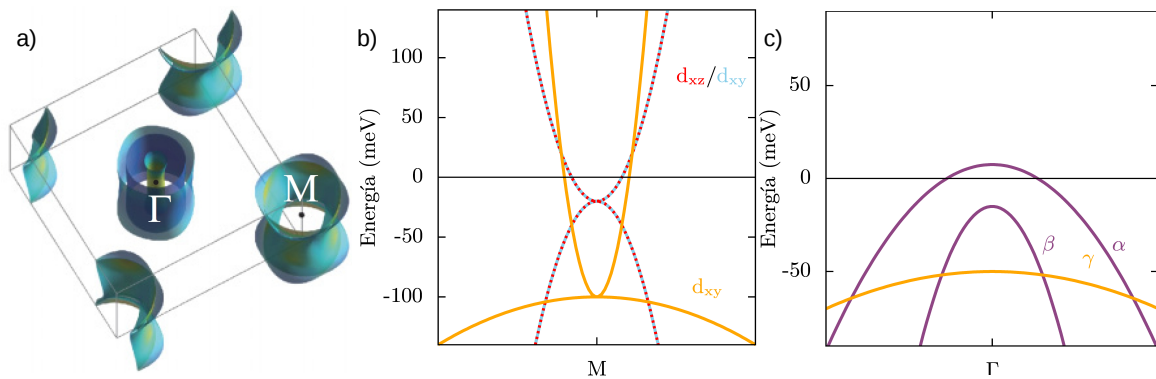


Figura 1.7: a) Cálculo de la superficie de Fermi en la fase tetragonal. b) Esquema de la estructura de bandas en el punto M en $T=120$ K. c) Igual que el anterior pero en el punto Γ [48].

Sin embargo, no hay un acuerdo sobre la posición de la banda β para $T > T_s$, mientras que para $T < T_s$ siempre se encuentra totalmente debajo del nivel de Fermi[9, 48–51].

Los primeros trabajos sobre la estructura de bandas muestran que la reestructuración en el punto M es más importante que en Γ [48, 50]. Al disminuir la temperatura por debajo de la transición estructural, se rompe la degeneración de las bandas correspondientes a d_{xz}/d_{yz} en el punto M y se observa una separación del orden de 50 meV a bajas temperaturas. Ahora, no hay una ocupación igual entre los orbitales d_{xz} y d_{yz} . Esta separación de las bandas de ~ 50 meV es mayor que la que se espera del cálculo teórico de solo la transición estructural utilizando DFT⁶ (< 10 meV). Por lo tanto, se infiere que la transición no es debida solo a los fonones y tiene que ser de carácter electrónico, en particular, inducida por el orden orbital ya que no hay importantes fluctuaciones magnéticas por encima de T_s [9].

Por otro lado, trabajos recientes proponen interpretaciones alternativas[49, 52]. Una de las razones de la discusión está relacionada con la baja intensidad de las bandas con carácter d_{xy} debido a problemas experimentales (efectos de los elementos de matriz, ensanchamiento debido a *scattering* con impurezas o correlaciones fuertes que causan incoherencia en la banda)[9]. En los últimos años se ha puesto gran esfuerzo para tratar de mejorar las mediciones de ARPES. En la figura 1.8 se muestra la comparación de las primeras mediciones en el punto M[48], 1.8a) y 1.8b), por encima y por debajo de la transición estructural, con las mediciones del 2016[49], 1.8c) y 1.8d).

En el trabajo de Watson et al.[49] proponen que no hay un rompimiento de la degeneración en el punto M por debajo de la transición estructural de las bandas correspondientes a los orbitales d_{xz}/d_{yz} . Mientras que, la separación observada es entre las bandas d_{xy} , que se mueven hacia abajo en $T < T_s$, y las bandas d_{xz}/d_{yz} que se acercan a la superficie de Fermi, llegando a una separación de 50 meV, ver figura 1.8c). Por otro lado, en el trabajo de Fedorov et al.[52] también ponen en duda las primeras interpretaciones de la estructura de bandas pero proponen una explicación diferente a la anterior. Indican que la separación de las bandas en el punto M durante la transición estructural se ha sobrestimado y que, en realidad, es del orden de 10 meV. Esto se puede explicar con solo la transición estructural y acoplamiento espín-órbita. Por otro lado, observan un desdoblamiento en el punto Γ que no se puede explicar con fonones. El cambio visto en los experimentos se subestima en los cálculos teóricos y es necesario incluir efectos electrónicos.

Finalmente, el único reporte de datos de ARPES[31] que estudian temperaturas mayores que la transición estructural es para $\text{FeSe}_{0.95}\text{S}_{0.05}$. Allí observan un corrimiento del potencial químico con un incremento de las excitaciones térmicas entre 180 y 282 K, que resulta en un cambio de la topología de la superficie de Fermi. En el punto Γ

⁶Por sus siglas en inglés, *Density Functional Theory*

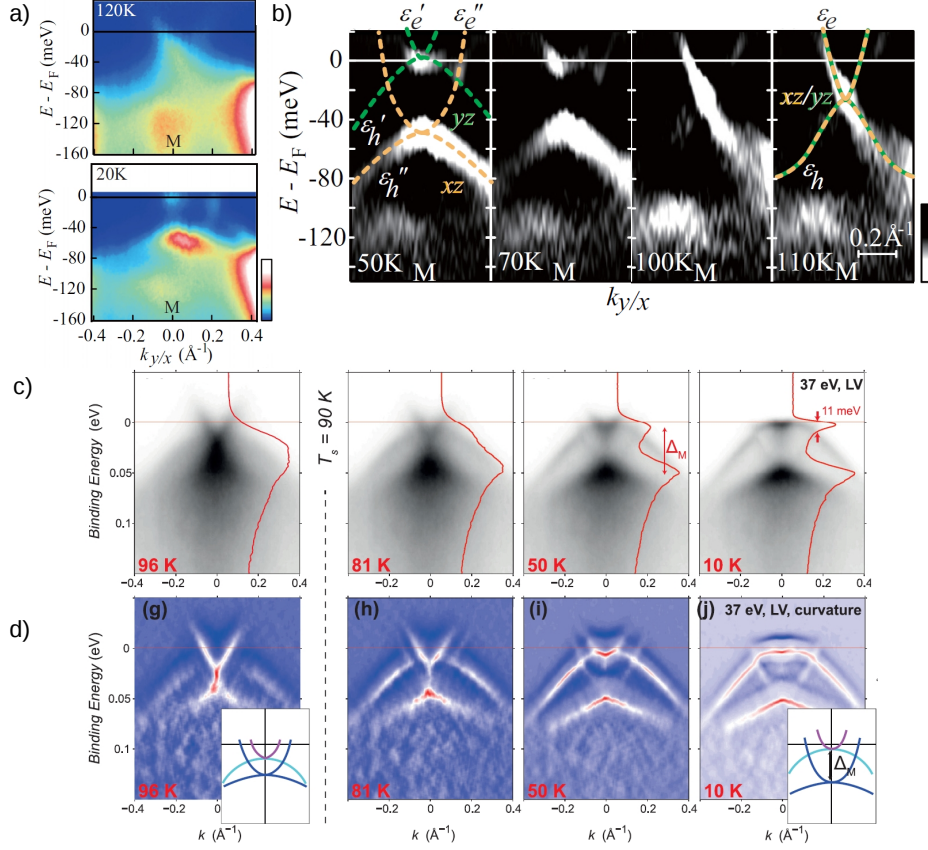


Figura 1.8: a) Imagen obtenida con ARPES ($h\nu=60$ eV) dividida por la función de Fermi en el punto M para $T=20$ y 120 K[48]. b) Dependencia en temperatura de la segunda derivada de las imágenes de ARPES en el punto M para un cristal con maclas[48]. c) Imágenes de la intensidad de ARPES para una energía de 37 eV en el punto M[49]. d) Imágenes de la curvatura de las mediciones de ARPES de c)[49].

en 180 K, la banda α se encuentra por encima y β por debajo del nivel de Fermi. Al aumentar la temperatura, ambas bandas quedan por debajo del nivel de Fermi, indicando una transición topológica de la superficie de Fermi, es decir, una transición de Lifshitz, inducida por temperatura la cual se encuentra a una temperatura bastante mayor que la del orden nemático.

1.2.4 Origen de la nematicidad

El origen de la nematicidad en FeSe es un tema de intensa discusión. Si bien hay acuerdo en que la fase nemática tiene origen electrónico, todavía hay resultados contradictorios respecto de si es inducida por fluctuaciones magnéticas o tiene origen orbital[20, 52–58].

Los principales técnicas con las que obtienen evidencia sobre el origen orbital son

NMR[53, 58] y *scattering* Raman[55]. Sin embargo, Wang et al.[54] muestra evidencia de un abrupto incremento de las fluctuaciones magnéticas junto con la ortorrombicidad del material en mediciones de difracción de neutrones. Esto refleja un fuerte acoplamiento entre fluctuaciones magnéticas, nematicidad y superconductividad. Estos resultados no son accesibles con las mediciones de NMR ya que solo obtienen información de fluctuaciones de muy baja energía ($\sim 0.1 \mu\text{eV}$) mientras que en difracción de neutrones las energías son del orden del meV. Además, otro trabajo propone que el orden ferro-orbital está excluido ya que debería estar rota la degeneración entre las bandas d_{xz} y d_{yz} en todo el espacio de momentos, sin embargo, por encima de T_s hay degeneración en el punto M[49]. También con *polarized femtosecond pump-probe spectroscopy* obtienen que el origen de la nematicidad está relacionado con las fluctuaciones magnéticas[57].

Recientemente, varios trabajos indican la importancia del acoplamiento espín-órbita [49, 52, 56]. Esto ayudaría a esclarecer la discusión sobre el origen orbital o magnético del orden nemático, ya que ni el espín, ni el momento angular orbital son buenos números cuánticos. Por lo tanto, el origen de la nematicidad tiene que estar relacionado con una mezcla de ambos tipos de interacciones.

Con los temas tratados en esta introducción, se trata de exponer el contexto en el que se encuentra FeSe. Es un material con muchas propiedades muy interesantes en el que la mayoría de las discusiones están abiertas. Si bien en esta tesis no se analiza la nematicidad en FeSe, hay que destacar que es uno de los temas más discutidos en la literatura de este material.

Capítulo 2

Propiedades de transporte

“There was no ‘One, two, three, and away’, but they began running when they liked and left off when they liked, so that it was not easy to know when the race was over”

— Lewis Carroll - (*)¹

En este capítulo se describen las propiedades de transporte a nivel de la ecuación de Boltzmann. Esto se va a tomar como base para los modelos utilizados a lo largo de la tesis, en especial en el capítulo 6.

2.1 Ecuación de Boltzmann

Ante la presencia de campos externos y gradientes de temperatura, los portadores de carga de un material se van a alejar de su estado de equilibrio. La ecuación de Boltzmann estudia esta concentración local de portadores, $f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}, t)$, en un estado \mathbf{k} y una posición \mathbf{r} y está dada por[59],

$$-\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \nabla f_{\mathbf{k}} - \frac{e}{\hbar} \left(\mathbf{E} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mu_0 \mathbf{H} \right) \cdot \frac{\partial f_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}} + \frac{1}{\tau} (f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0) = 0. \quad (2.1)$$

El primer término de la izquierda tiene en cuenta el cambio de la distribución debido a la difusión de los portadores, donde $\mathbf{v}_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \epsilon(\mathbf{k})}{\partial \mathbf{k}}$ y $\epsilon(\mathbf{k})$ es la relación de dispersión del material. El segundo término está relacionado al cambio de la función distribución al aplicar campos eléctricos y magnéticos. Finalmente, el último es una aproximación del término de *scattering*, donde τ es el tiempo de relajación y $f_{\mathbf{k}}^0$ es la función distribución en el equilibrio que está dada por,

$$f_{\mathbf{k}}^0 = \frac{1}{e^{\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{k_B T}} + 1}. \quad (2.2)$$

¹(*) J. M. Ziman. Principles of the theory of solids[59].

Es importante destacar que la ecuación de Boltzmann describe un sistema en un estado estacionario que no necesariamente está en equilibrio. Igualmente, se va a suponer que la distribución de los portadores del sistema está cerca del equilibrio, es decir, $f_{\mathbf{k}} \approx f_{\mathbf{k}}^0$.

Si solo consideramos los términos a primer orden en el campo, gradientes de temperatura y potencial químico, la ecuación 2.1 se puede escribir como,

$$\left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}\right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(-\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T + e \mathbf{E} - \nabla_{\mathbf{r}} \mu\right) = \frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau} + \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{r}} + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mu_0 \mathbf{H}) \cdot \frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.3)$$

Donde, $g_{\mathbf{k}} = f_{\mathbf{k}} - f_{\mathbf{k}}^0$. Esta ecuación simplificada es la que se va a utilizar para estudiar las distintas propiedades de transporte.

2.2 Resistividad

Para estudiar la resistividad de un material, en presencia de campos eléctricos y magnéticos, se va a suponer que no hay gradientes de temperatura ni de potencial químico. Por lo tanto, la ecuación de Boltzmann linealizada queda reducida a,

$$\left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}}\right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot e \mathbf{E} = \frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau} + \frac{e}{\hbar} (\mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mu_0 \mathbf{H}) \cdot \frac{\partial g_{\mathbf{k}}}{\partial \mathbf{k}}. \quad (2.4)$$

Para el caso de electrones libres podemos utilizar que $\hbar \mathbf{k} = m \mathbf{v}_{\mathbf{k}}$. Esta simplificación es muy importante, ya que estamos considerando una superficie de Fermi esférica y una relación de dispersión cuadrática. Resolviendo esta ecuación diferencial, se obtiene que el campo eléctrico está dado por,

$$\mathbf{E} = \rho_0 \mathbf{J} + \frac{e\tau}{m} \rho_0 \mu_0 \mathbf{H} \times \mathbf{J}. \quad (2.5)$$

El voltaje en la dirección de la corriente es independiente del campo magnético aplicado. Esto indica que con este modelo no hay magnetorresistencia. El caso del voltaje perpendicular a la corriente y al campo magnético, no es nulo y es el llamado voltaje Hall.

2.2.1 Efecto Hall

Si bien, al voltaje Hall se lo obtiene directamente de la ecuación 2.5, en esta sección se va a dar una descripción física sencilla de lo que sucede con los portadores al aplicar un campo magnético perpendicular a la corriente.

Al aplicar una corriente en la dirección x de una muestra y un campo magnético en una dirección perpendicular, z , los portadores de carga (q) van a sentir la fuerza de Lorentz dada por $q \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \times \mu_0 \mathbf{H}$. Por lo tanto, los electrones (huecos) se van a deflectar

en la dirección $-y$ $(+y)^2$, como se muestra en la figura 2.1. Como consecuencia, va a haber una acumulación de carga en un lado de la muestra. Esto va a generar un campo eléctrico que se opone al movimiento de los portadores y que equilibra a la fuerza de Lorentz, dando como resultado una corriente solo en la dirección x . Este campo eléctrico, como vimos en la ecuación 2.5 está dado por[60],

$$E_y = \rho_{xy} j_x = \frac{e\tau}{m} \rho_0 \mu_0 H j_x = R_H \mu_0 H j_x. \quad (2.6)$$

A R_H se lo conoce como coeficiente Hall. Si los portadores de carga son electrones, R_H toma valores negativos. En cambio, si son huecos, R_H es positivo. Por lo tanto, del signo del coeficiente Hall se puede saber cuáles son los portadores mayoritarios en un sistema.

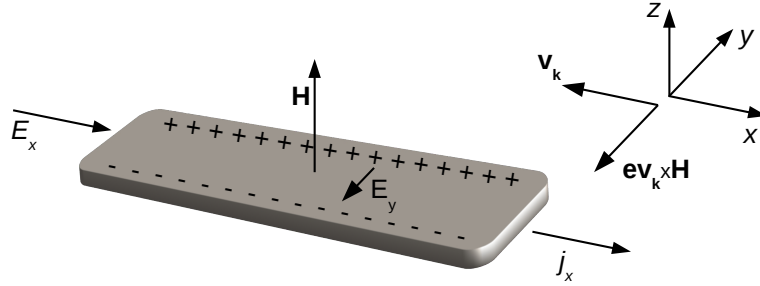


Figura 2.1: Esquema del experimento Hall para el caso de electrones como portadores[60].

2.2.2 Modelo de dos bandas

Si consideramos que el material puede conducir por varias bandas, ya sean de electrones o huecos, para calcular la resistividad ($\rho = \sigma^{-1}$) tenemos que sumar todas las conductividades. En el caso de dos bandas, $\sigma = \sigma_1 + \sigma_2$. Esto es algo general de un sistema de varias bandas y no hay ninguna de las aproximaciones utilizadas en la ecuación de Boltzmann.

Por otro lado, utilizando las aproximaciones del tiempo de relajación, de electrones libres y que no hay presentes gradientes de temperatura ni de potencial químico, la conductividad de cada banda está dada por,

$$\sigma_i = \frac{\sigma_i}{1 + \beta_i^2 (\mu_0 H)^2} \begin{pmatrix} 1 & \beta_i \mu_0 H & 0 \\ -\beta_i \mu_0 H & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (2.7)$$

²Hay que tener en cuenta que la carga del electrón tiene signo negativo, $e = -1.602 \times 10^{-19}$ C.

Donde σ_i es la conductividad³ de la banda i , $\beta_i = \frac{e\tau_i}{m_i}$ y $\mathbf{H} = H\hat{z}$. Sumando las conductividades de cada banda e invirtiendo la matriz, se obtiene el tensor resistividad para el caso de conducción por dos bandas.

La magnetorresistencia transversal para un sistema de dos bandas queda dada por,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(\mu_0\mathbf{H}) - \rho_0}{\rho_0} = \frac{\sigma_1\sigma_2(\beta_1 - \beta_2)^2(\mu_0H)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\beta_2\sigma_1 + \beta_1\sigma_2)^2(\mu_0H)^2}. \quad (2.8)$$

Donde $\rho(\mu_0\mathbf{H})$ y ρ_0 son las resistividades en la dirección de la corriente con y sin campo magnético aplicado. De acá se puede ver que la magnetorresistencia transversal siempre es positiva y se anula si $\beta_1 = \beta_2$. Por otro lado, $\frac{\Delta\rho}{\rho_0}$ satura a altos campos salvo que el material tenga una banda de electrones y otra de huecos perfectamente compensados. En este último caso, $\beta_2\sigma_1 = -\beta_1\sigma_2$ y se anula el término $(\mu_0H)^2$ del denominador, dando como resultado $\frac{\Delta\rho}{\rho_0} \propto (\mu_0H)^2$. En los capítulos 6 y 7 se presentan resultados de la magnetorresistencia en FeSe donde se evidencia comportamiento de múltiples bandas.

En el caso de la resistividad transversal, ρ_{xy} , está dada por,

$$\rho_{xy} = -\mu_0H \frac{\beta_1\sigma_1 + \beta_2\sigma_2 + \beta_1\beta_2(\sigma_1\beta_2 + \sigma_2\beta_1)(\mu_0H)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\sigma_1\beta_2 + \sigma_2\beta_1)^2(\mu_0H)^2}. \quad (2.9)$$

Nuevamente, si el material es compensado, se puede ver que ρ_{xy} es lineal con el campo magnético ya que se anulan los términos de $(\mu_0H)^2$.

2.3 Efecto Seebeck

El efecto Seebeck es una propiedad termoeléctrica debida a una diferencia de temperatura a lo largo de la muestra. Al aplicar un gradiente de temperatura, los portadores que se encuentran en la zona de mayor temperatura tienen una velocidad media mayor que los de la zona fría, como se esquematiza en la figura 2.2. Por lo tanto, va a haber un flujo de portadores hacia la zona fría que va a generar un campo eléctrico opuesto al flujo.

En este caso vamos a resolver la ecuación de Boltzmann con un gradiente de temperatura y un campo eléctrico aplicados a la muestra. De esta forma, la ecuación 2.1 se reduce a,

$$\left(-\frac{\partial f_{\mathbf{k}}^0}{\partial \epsilon_{\mathbf{k}}} \right) \mathbf{v}_{\mathbf{k}} \cdot \left(-\frac{\epsilon_{\mathbf{k}} - \mu}{T} \nabla_{\mathbf{r}} T + e\mathbf{E} - \nabla_{\mathbf{r}} \mu \right) = \frac{g_{\mathbf{k}}}{\tau}. \quad (2.10)$$

Resolviendo esta ecuación e igualando la corriente a cero se obtiene que el campo

³En el caso de un gas de electrones libres, $\sigma_i = \frac{n_i e \tau_i}{m_i}$ donde n_i es el número de portadores, τ_i es el tiempo entre colisiones y m_i es la masa efectiva de la banda i [59].

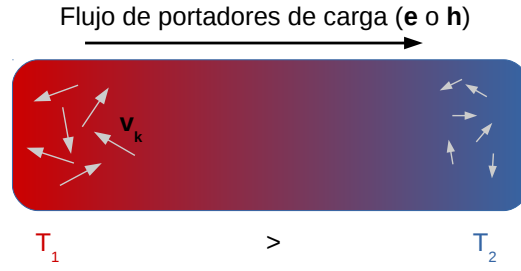


Figura 2.2: Esquema de las velocidades de los portadores ante un gradiente de temperatura[61].

eléctrico está dada por,

$$\mathbf{E} = \frac{1}{qT}(\mathbf{K}_0^{-1}\mathbf{K}_1)\nabla T = \mathbf{S}\nabla T, \quad (2.11)$$

donde \mathbf{S} es el tensor Seebeck, \mathbf{K}_0 y \mathbf{K}_1 están definidos como,

$$\mathbf{K}_0 = \frac{\boldsymbol{\sigma}}{q^2} \quad \text{y} \quad \mathbf{K}_1 = \frac{1}{3}\pi^2(k_B T)^2 \left[\frac{\partial}{\partial \epsilon} \mathbf{K}_0(\epsilon) \right]_{\epsilon=E_F}. \quad (2.12)$$

Por lo tanto, el coeficiente Seebeck está dado por:

$$S_{ii} = \frac{\pi^2}{3} \frac{k_B^2}{q} T \left[\frac{\partial \ln \sigma_{ii}(\epsilon)}{\partial \epsilon} \right]_{\epsilon=E_F}. \quad (2.13)$$

En el caso de una banda, S_{ii} es proporcional a T y tiene el signo de los portadores, $S_{ii} > 0$ para huecos y $S_{ii} < 0$ para electrones. En el caso de sistemas multibandas, electrones y huecos contribuyen con signo opuestos al coeficiente Seebeck.

2.4 Ejemplos en FeSe

En FeSe, la resistividad transversal depende fuertemente de la temperatura y del campo magnético aplicado, como se ve en la figura 2.3a). Para temperaturas mayores que la de la transición estructural, ρ_{xy} es lineal con el campo como se espera de la ecuación 2.6. Sin embargo, para $T < T_s$, ρ_{xy} es fuertemente no lineal. Hay trabajos que tratan de explicar este comportamiento de ρ_{xy} con la hipótesis de que FeSe es un material perfectamente compensado[12, 62]. Para esto proponen la participación de una tercera banda con un muy bajo número de portadores (electrones) y una alta movilidad (β). Sin embargo, otros trabajos[21, 22] estudian el coeficiente Hall, utilizando un ajuste a campos bajos, $H \rightarrow 0$, donde se puede aproximar como lineal a la resistividad transversal, ver figura 2.3b). Allí relacionan el mínimo en $T \sim 20$ K con la apertura de un *pseudo-gap* superconductor.

En el capítulo 6 se muestran los resultados y el análisis de las mediciones del efecto

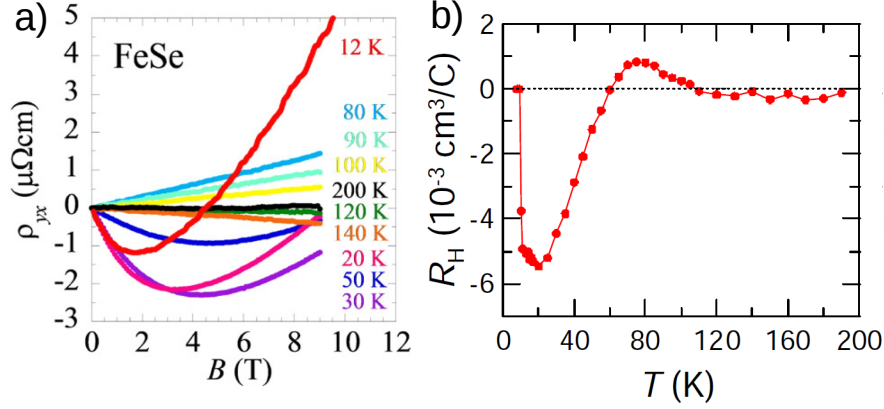


Figura 2.3: a) Resistividad transversal en función del campo magnético [62]. b) Coeficiente Hall ($H \rightarrow 0$) en función de la temperatura [21].

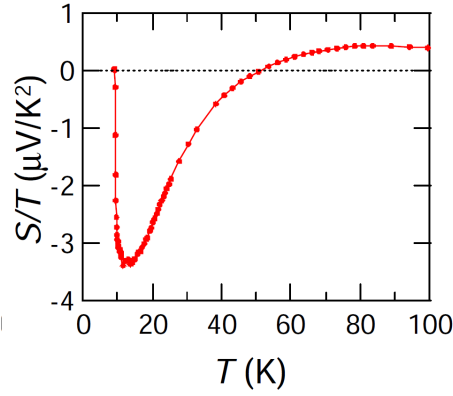


Figura 2.4: Coeficiente Seebeck para FeSe[21].

Hall en nuestros cristales de FeSe tanto en función del campo magnético como de la temperatura.

Como ejemplo de transporte termoeléctrico, en la figura 2.4 se muestra el coeficiente Seebeck para FeSe[21]. S/T no tiene el comportamiento constante esperado para una sola banda, sino que por debajo de 50 K cambia de signo y tiene una fuerte variación con la temperatura. Como se ve de la ecuación 2.13, los valores negativos de S/T están relacionados con que el transporte está gobernado mayoritariamente por la banda de electrones. Nuevamente, los trabajos de las Ref. [21, 22] relacionan al mínimo en $T=20$ K con la posible apertura de un *pseudo-gap* donde comienzan las fluctuaciones superconductoras.

Si bien en esta tesis no se realizaron mediciones del coeficiente Seebeck se observaron consecuencias del incremento del valor de S/T presentados por debajo de 50 K en mediciones de resistividad, ver Apéndice B.

Capítulo 3

Técnicas experimentales

En este capítulo se describe el proceso de crecimiento de los diferentes cristales y policristales de la familia de FeSe estudiados a lo largo de esta tesis. Además, se detallan las principales técnicas y equipos utilizados para la caracterización estructural y el estudio de las propiedades de transporte eléctrico y magnético de las muestras.

3.1 Crecimiento de muestras

La figura 3.1 muestra el diagrama de fases de Fe-Se[63]. Este presenta una gran complejidad debido a la diversidad de compuestos estables para las distintas concentraciones

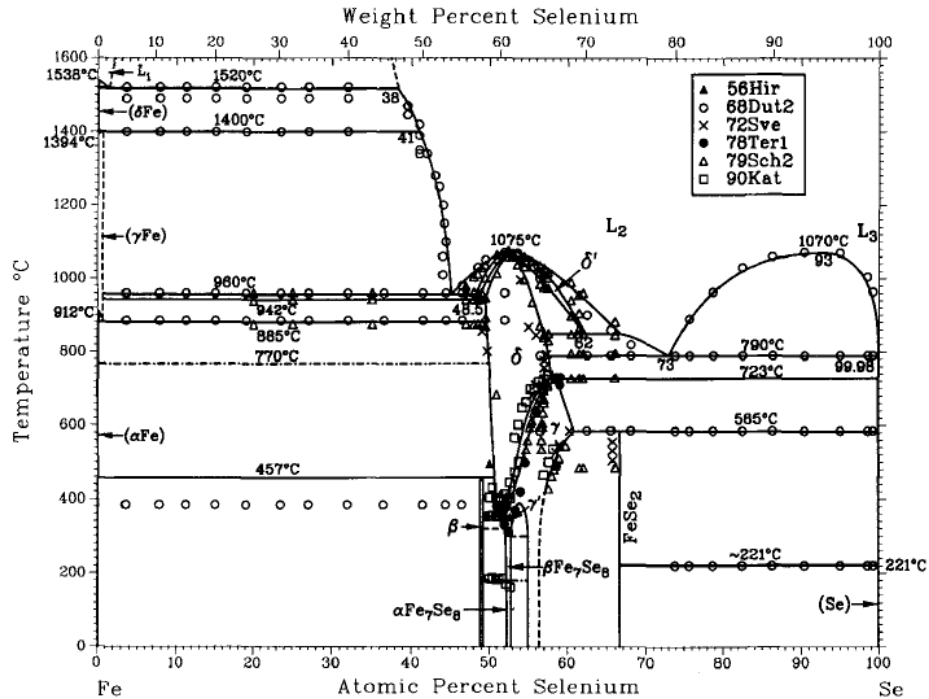


Figura 3.1: Diagrama de fases de Fe-Se[63].

de Fe y Se. La fase tetragonal y superconductora (β -FeSe) se encuentra en una región muy angosta del diagrama de fases y solo por debajo de $T=457^\circ\text{C}$. Además, hay otras fases no superconductoras muy cercanas en composición, como la fase hexagonal Fe_7Se_8 . Por lo tanto, si las muestras presentan una leve deficiencia de hierro, van a poseer mezcla de fases, β -FeSe y Fe_7Se_8 . Por otro lado, si tienen exceso de hierro lo más probable es que haya segregación de hierro metálico.

A lo largo de esta tesis se presentan resultados de dos clases de muestras de la familia de FeSe que tienen características bien distintivas. La diferencia entre ambas clases es la temperatura de crecimiento, mayor o menor a 457°C . A continuación, se describen los métodos utilizados para crecer monocristales y policristales de FeSe y las sustituciones de telurio o azufre por selenio. Los cristales crecidos por el método de flujo fueron obtenidos por el Dr. Diego G. Franco durante su tesis doctoral. Mientras que, los cristales crecidos por el método de transporte gaseoso y los policristales fueron obtenidos como parte de esta tesis doctoral.

3.1.1 Método de flujo

El método de flujo consiste en crecer los cristales embebidos en un solvente (flujo). Este flujo tiene que estar en estado líquido a la temperatura de crecimiento de las muestras y tiene que ser tal, que no reaccione químicamente con los reactantes. Por otro lado, el compuesto a crecer nunca pasa por el estado líquido. El flujo va a incrementar la movilidad de los elementos y va a permitir la formación de cristales embebidos en este líquido.

A los cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ se los creció en un proceso de varias etapas¹. Primero se obtuvo un policristal de los reactantes y luego se utilizó el método de flujo para obtener monocristales. Se utilizaron grageas $>4\text{N}$ de selenio/telurio y láminas de hierro en una relación 1 a 1. Para conseguir un polvo bien homogéneo de los reactantes, se realizó una molienda mecánica en un molino planetario, Fritsch P6 planetary mill, con el recipiente cerrado en argón para evitar la oxidación de los elementos. El policristal de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ se obtuvo colocando este polvo en una ampolla de cuarzo cerrada en vacío en el horno a 680°C durante 48 horas. La rampa de incremento de la temperatura se realizó a un ritmo de $3^\circ\text{C}/\text{min}$, mientras que este se disminuyó al pasar por la temperatura de fusión del selenio y del telurio, 221°C y 450°C respectivamente.

Finalmente, los monocristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ se crecieron en una doble ampolla de cuarzo evacuada utilizando como flujo $1/4\text{KCl}:3/4\text{NaCl}$ y una proporción molar $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$:flujo de 1:50. Se utilizaron los mismos ritmos de calentamiento que en el caso del policristal pero se cambió la temperatura final, dependiendo de la concentración

¹Los cristales crecidos por este método fueron obtenidos por el Dr. Diego G. Franco durante su tesis doctoral.

de telurio. Para $x=0$, 0.25, 0.5 y 0.75 se utilizó una temperatura final de 850, 868, 885 y 903 °C, respectivamente, que se mantuvo constante durante 2 horas. El ritmo de enfriado fue de 0.05 °C desde la temperatura final hasta 600 °C y de 1 °C desde 600 a 400 °C. A esta temperatura se templaron las ampollas en agua. Los monocristales se obtuvieron disolviendo la sal con agua destilada.

Todas las muestras obtenidas con este método presentan deficiencia de hierro y, por lo tanto, mezcla de fases tetragonal (β -FeSe) con hexagonal (Fe_7Se_8). Las muestras presentan una forma de plaqueta hexagonal dado que se las creció en la fase δ hexagonal. Al disminuir la temperatura se espera una transición estructural a la fase β -FeSe, aunque también se obtiene parte de α - Fe_7Se_8 . La caracterización estructural y las propiedades electrónicas del estado normal y superconductor se muestran en los capítulos 4 y 5.

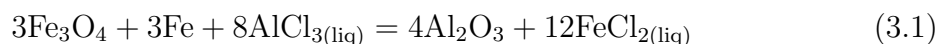
3.1.2 Método de transporte gaseoso

En el método de transporte gaseoso se coloca a los reactantes en un gradiente de temperatura y se agrega un solvente que favorece el transporte de partículas en suspensión hacia la zona de menor temperatura. Este solvente tiene que ser tal que se encuentre en estado líquido y tenga una baja presión de vapor a la temperatura de crecimiento de los cristales. Es necesario que el extremo caliente de la ampolla esté a una altura menor para que el flujo no trate de homogeneizar la temperatura ya que los cristales van a crecer en el extremo frío y no embebidos en el flujo.

En este caso, se utilizó como solvente a las sales AlCl_3 y KCl . La razón de emplear esta sal es la baja temperatura de fusión; del orden de 130 °C para la proporción molar, 2/3 AlCl_3 :1/3 KCl . De este modo, se puede crecer al FeSe directamente en la fase tetragonal y así evitar transiciones estructurales en el proceso de enfriado. Por otro lado, debido a que el AlCl_3 absorbe humedad, se realizó la preparación de la ampolla en la caja de guantes del Laboratorio de Materiales del Centro Atómico Bariloche que tiene una atmósfera controlada de argón. En la caja de guantes se realizaron pastillas de AlCl_3/KCl , principalmente por dos razones. Una es que haya menos superficie de contacto, comparado con un polvo, ante una posible contaminación con aire húmedo. La otra es para evitar que el polvo sea arrastrado al realizar vacío en la ampolla. Si queda humedad dentro de la ampolla se podría formar óxido de hierro y contaminar los cristales.

Al contrario que con el método anterior, se utilizó un proceso de una sola etapa para crecer cristales de FeSe. Comenzando con grageas de selenio y láminas de hierro, $>4\text{N}$ en ambos casos, se realizó una molienda manual en un mortero de ágata para homogeneizar estos componentes. La composición molar inicial de Fe:Se fue de 1.416:1, siendo la fase β , $\text{Fe}_{1.06}\text{Se}$. El hecho de comenzar con una composición rica en hierro,

tiene que ver con que el flujo reacciona químicamente con los reactantes. En la Ref. [64] proponen la siguiente reacción:



De esta forma, aunque el óxido de hierro puede estar presente durante la preparación de las muestras, no va a llegar a formar parte de los cristales. Por otro lado, el hierro extra utilizado en la composición inicial es para que se pueda dar una reacción como la propuesta en 3.1 y que todavía haya disponible para formar el compuesto β -FeSe.

Se colocaron los reactantes y la sal en una ampolla de cuarzo evacuada de 11 cm de largo por 0.8 cm de diámetro interior, utilizando una concentración molar de FeSe:flujo de 1:20. A la ampolla se la colocó en el horno cilíndrico del Laboratorio de Bajas Temperaturas del Centro Atómico Bariloche y se realizó una rampa de temperatura utilizando velocidades menores en la cercanía de las temperaturas de fusión del flujo y del selenio. Una vez alcanzada la temperatura final, 395 °C en el extremo caliente, el gradiente a lo largo de la ampolla fue de $\sim 5^\circ\text{C}/\text{cm}$. Un esquema de la disposición experimental se muestra en la figura 3.2. Debido a la baja temperatura a la que se crece el material, es necesario del orden de 45 días para obtener cristales de tamaño aceptable para realizar mediciones de transporte. Luego de este período de tiempo se templó la ampolla en agua. Al retirar la ampolla del horno y colocarla en posición vertical para el proceso de templado, los cristales cayeron de la parte fría al flujo, todavía en estado líquido. Por lo tanto, se utilizó agua destilada para separar los cristales de la sal.

Con este método también se crecieron cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x=0.1$ y 0.2 para el primer caso y $x=0.2$ para el segundo. Se utilizaron las mismas temperaturas de crecimiento. En todos los casos, se obtuvieron cristales con solo la fase β . La discusión de la física de estos materiales se presenta en los capítulos del 5 al 8.

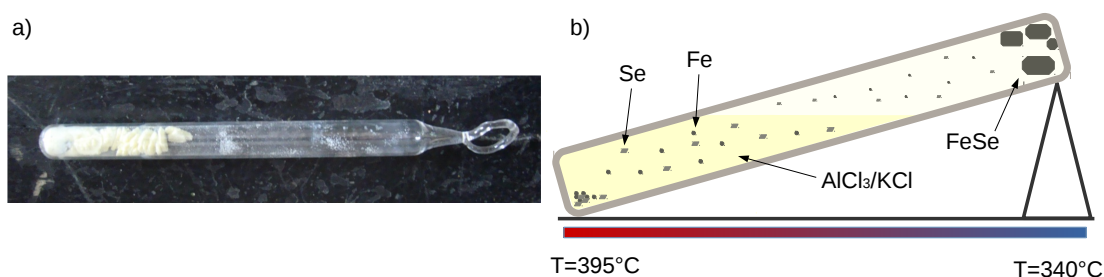


Figura 3.2: a) Foto de la ampolla cerrada con las pastillas de AlCl_3/KCl y FeSe. b) Esquema de la ampolla dentro del horno con un gradiente de temperatura de $5^\circ\text{C}/\text{cm}$.

3.1.3 Crecimiento de policristales

Para poder caracterizar la estructura cristalina y magnética con mediciones de difracción de neutrones se requiere una masa de por lo menos 0.5 g. Por lo tanto, se crecieron policristales de β -FeSe y de FeSe con mezcla de fases con las mismas características estructurales que los monocristales.

Para obtener policristales de β -FeSe sin mezcla de fases se crecen las muestras directamente en la fase tetragonal. La proporción molar utilizada de Fe:Se fue de 1.06:1 obtenida del diagrama de fases. Al igual que para los monocristales, se realizó una molienda manual en un mortero de ágata del selenio en grageas y del hierro en láminas. A los elementos colocados en una ampolla evacuada se los llevó al horno con una temperatura máxima de 437 °C durante 50 días. Terminado este período, no se templó la ampolla en agua, sino que se dejó enfriar libremente. La caracterización estructural y de composición muestra que se obtuvo la misma fase que los cristales de β -FeSe.

Por otro lado, se crecieron policristales con el mismo porcentaje de fases β -FeSe y Fe₇Se₈ que los cristales con mezcla de fases crecidos por el método de flujo. Para esto se partió de una composición Fe_{1.22}Se y se lo colocó en una ampolla evacuada. Para el tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 200 °C se utilizó una rampa de temperatura de 1.47 °C/min. Mientras que de 200 a 225 °C, que es la zona donde se funde el selenio, se utilizó un gradiente de 0.1 °C/min. Se llegó a la temperatura deseada, 680 °C, a una velocidad de 0.95 °C/min, dejándola constante durante 2 días. Al finalizar el proceso se templó la ampolla en agua fría.

3.2 Caracterización estructural

3.2.1 Difracción de rayos X

Los rayos X (RX) son ondas electromagnéticas al igual que la luz visible. Sin embargo, poseen una longitud de onda considerablemente menor, $\lambda \sim 0.5\text{-}2.5 \text{ \AA}$, mientras que para la luz visible, $\lambda \sim 600 \text{ \AA}$. Los RX se forman cuando partículas cargadas con suficiente energía se desaceleran rápidamente. La forma de generar estas ondas en los equipos de difracción de RX es acelerar electrones con una diferencia de potencial y hacerlos chocar contra un blanco de algún metal. Esto genera una radiación de fondo con un espectro de longitudes de onda con distintas intensidades. Este fondo depende de la diferencia de potencial que se utiliza para acelerar los electrones sin embargo no depende del blanco utilizado. A partir de una diferencia de potencial crítica se observan máximos angostos y con longitudes de onda bien definidas en el espectro de radiaciones emitidas. Estas longitudes de onda tienen distintos nombres, K, L, M para λ crecientes y dependen

del blanco utilizado. Normalmente solo se utilizan las líneas K, de las cuales hay tres tipos, $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y K_{β} , siendo $K_{\alpha 1}$ la más intensa de las tres. Estas líneas bien definidas están relacionadas con que en la colisión de los electrones contra el blanco se expulsan electrones de alguna capa interna de los átomos del blanco metálico. Estas vacancias se llenan con electrones de alguna capa superior liberando una energía bien definida que está relacionada con la diferencia de energías entre ambas capas. El evento más probable es que el hueco se produzca en la capa K y un electrón de la capa L libere energía para ocupar ese lugar, dando origen a la línea $K_{\alpha 1}$ [65].

En todos los experimentos de difracción de RX de esta tesis se utilizó un blanco de cobre. Las longitudes de onda características son $\lambda_{K_{\alpha 1}}=1.5406 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\alpha 2}}=1.5444 \text{ \AA}$ y $\lambda_{K_{\beta}}=1.392 \text{ \AA}$. Para disminuir la intensidad de la línea K_{β} y obtener un haz más monocromático se utilizó un filtro de níquel. La curva de absorción de cada material depende de la longitud de onda y tiene un corte de absorción como el que se muestra en la figura 3.3 para un filtro de níquel. Si este corte se encuentra entre las líneas K_{α} y K_{β} , vamos a obtener una disminución en la intensidad de la línea K_{β} y por lo tanto un haz más monocromático. En la figura 3.4 se muestra la difracción de RX para un cristal de β -FeSe donde se distinguen las líneas $K_{\alpha 1}$, $K_{\alpha 2}$ y K_{β} . El salto de intensidad que se observa en la figura está relacionado con el borde de absorción del filtro de níquel. En el resto de los difractogramas que se muestran en esta tesis, se les ha restado el fondo. Este fondo, además de estar relacionado con la radiación de fondo que se genera en el blanco, tiene que ver con los materiales amorfos que se utilizan como portamuestra y

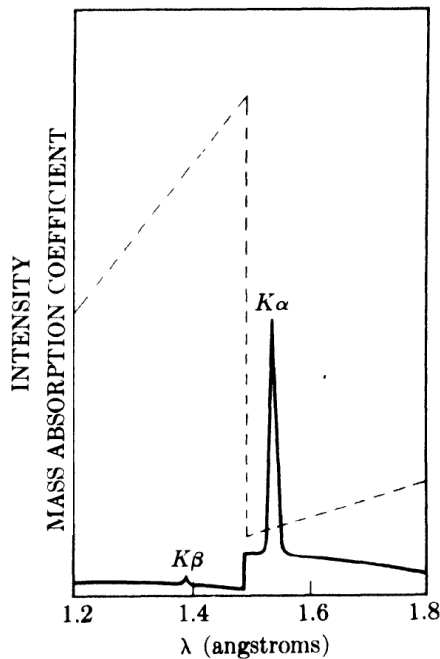


Figura 3.3: Intensidad en función de la longitud de onda utilizando un filtro de níquel[65].

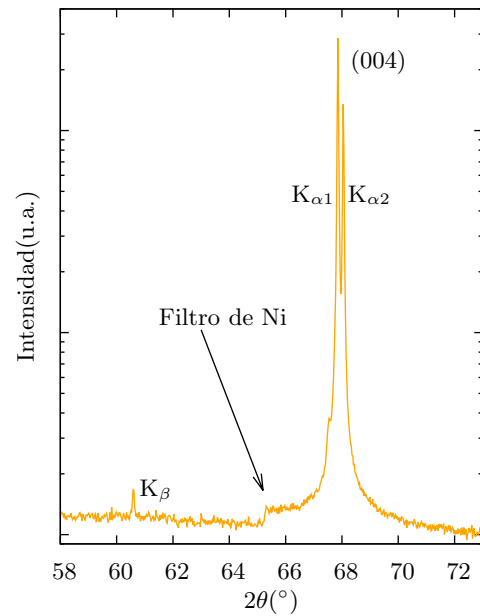


Figura 3.4: Intensidad en función del ángulo 2θ para un monocristal de β -FeSe. Se indica un salto en la intensidad correspondiente al borde de absorción del filtro de níquel.

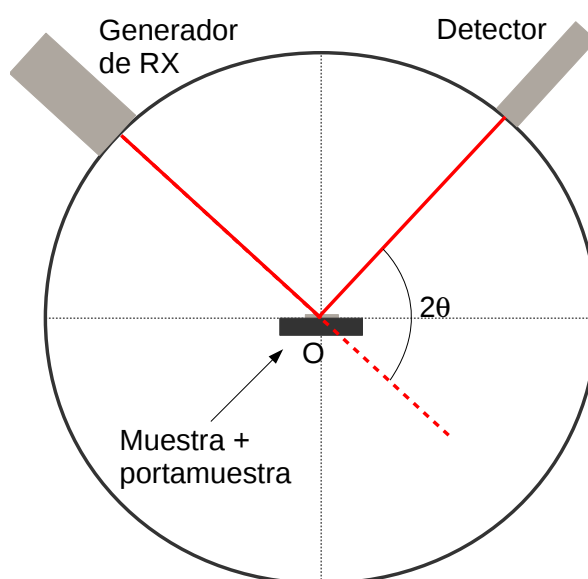


Figura 3.5: Esquema de un difractómetro de RX.

el pegamento².

Un difractómetro cuenta básicamente con una fuente de RX y un detector dispuestos en un círculo en cuyo centro, O, se encuentra la muestra a medir. El esquema de un difractómetro se encuentra en la figura 3.5. Se utilizaron los equipos *Panalytical Empyrean* y *Phillips PW-1700* para obtener los difractogramas de RX. En el equipo *Panalytical Empyrean*, la muestra se encuentra fija en el centro y se mueven tanto el detector como la fuente para barrer en el ángulo 2θ . Por otro lado, en el equipo *Phillips PW-1700*, la fuente se encuentra fija, mientras que se mueve el detector, un ángulo 2θ y la muestra, un ángulo θ .

Se realizaron experimentos en dos clases de muestras, monocristales y policristales. De cada uno de estos experimentos se obtiene diferente información. Por ejemplo, en monocristales se puede identificar la dirección de los planos cristalinos dentro del material. Por otro lado, en policristales, si hay presente más de una fase, se puede obtener información sobre cantidades relativas de cada una o si el policristal se ordena al azar o tiene una orientación preferencial. En todos los casos, se van a poder obtener los parámetros de red e identificar las fases presentes. Esta diferencia entre los experimentos está relacionada con que, cuando se hace difracción de polvo se observan las reflexiones correspondientes a todas las familias. Por otro lado, en el caso de un monocristal, solo se ven reflexiones de los planos perpendiculares al plano de incidencia de los RX. En el caso de ver más de una fase, la intensidad relativa entre los picos de las dos fases tiene que ver con la orientación propia de cada fase.

Para obtener los parámetros de red de la estructura cristalina se utilizó la ley de

²Estos materiales pueden ser *Apiezon Q*, *GE7031*, grasa de vacío y vidrio como portamuestra.

Bragg,

$$n\lambda = 2d\sin(\theta). \quad (3.2)$$

Donde n es un número entero, λ es la longitud de onda de los rayos X, d la distancia entre planos y θ es el ángulo entre los planos de difracción y el haz incidente. La distancia entre planos está dada por $d=1/|\mathbf{G}|$ donde \mathbf{G} es un vector de la red recíproca. En el caso de una red tetragonal la distancia entre planos queda,

$$d = \left(\frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}. \quad (3.3)$$

Mientras que para una red hexagonal la distancia está dada por,

$$d = \left(\frac{3}{4} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}. \quad (3.4)$$

donde h, k, l son los índices de Miller, a y c son los parámetros de red.

En el caso del equipo *Phillips PW-1700*, no se puede regular la altura de la muestra, es decir, el punto O en la figura 3.5 está fijo. Esto significa que dependiendo de la altura de la muestra puede no estar en el centro de rotación y haber un error en la determinación de los parámetros de red. Por lo tanto, se realiza una corrección a los valores de los parámetros de red dada por[65],

$$\frac{\Delta d}{d} = -\frac{D \cos^2(\theta)}{R \sin(\theta)}. \quad (3.5)$$

Donde d es la distancia entre planos, R es el radio del difractómetro, es decir, la distancia entre la fuente de RX y el punto O y D es el desplazamiento paralelo a la normal al plano de reflexión de la muestra.

Por otro lado, en el equipo *Panalytical Empyrean* uno puede variar la altura de la muestra, de esta manera la corrección debería ser casi nula. Además, este equipo posee un difractómetro de cuatro círculos o cuna de Euler que permite orientar los cristales y obtener información acerca de los distintos planos cristalinos. En las figuras 3.6 y 3.7 se muestra un esquema del dispositivo y la definición de los ángulos, θ , ω , χ y ϕ . Colocando $\chi=0$ y $\phi=0$, uno obtiene la configuración estándar para mediciones del tipo $\theta 2\theta$. Por otro lado, un barrido ω es una curva de hamacado que permite obtener la dispersión de mosaico de los planos cristalinos y orientar la superficie del cristal respecto de la normal al plano de reflexión. Para ver la dispersión de algún plano para $\chi \neq 0^\circ$, se realiza un barrido ϕ . Además, al realizar un barrido de 360° , se puede ver la multiplicidad de los planos que está dada por la simetría cristalina e identificar desviaciones. El ángulo χ permite orientar la muestra para obtener información de planos que no estén paralelos a la superficie del cristal. En el caso de un policristal, al tener todas las reflexiones, se puede hacer un ajuste más completo de la estructura,

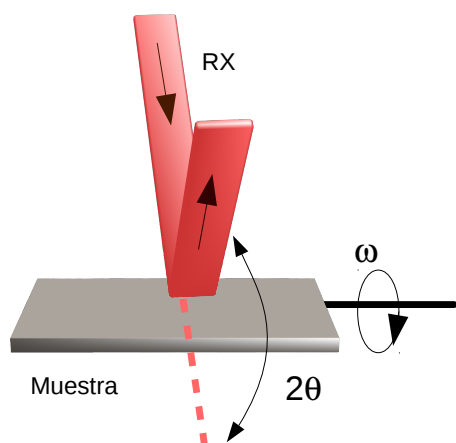


Figura 3.6: Esquema de la cuna de Euler con la definición de los ángulos θ y ω .

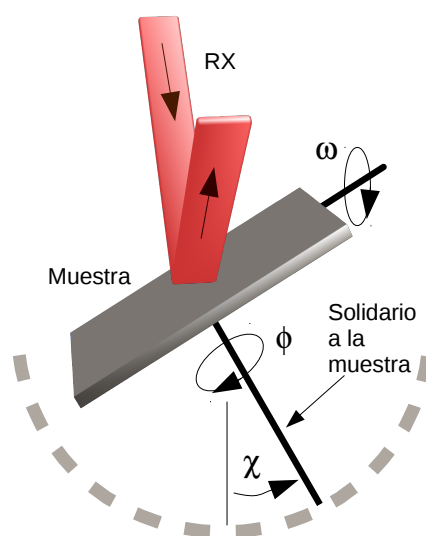


Figura 3.7: Esquema de la cuna de Euler con la definición de los ángulos ω , χ y ϕ .

es decir, un análisis Rietveld. Para este análisis se utiliza el programa *FullProf*, comenzando de datos conocidos como la simetría de la red, la posición y el tipo de átomos y de una estimación de los parámetros de red. Como resultado del ajuste se puede obtener, los parámetros de red, la forma de los picos, efectos de tensiones, orientaciones preferenciales, cantidades relativas entre las distintas fases presentes, etc.

A lo largo de la tesis se utilizan mediciones de difracción de RX para caracterizar a los cristales y policristales. Además se estudia cómo se unen distintas fases presentes en un mismo cristal. Estas caracterizaciones se pueden encontrar en los capítulos 4, 5 y 8.

3.2.2 Difracción de neutrones

Para obtener información sobre la estructura cristalina también se puede utilizar difracción de neutrones. Esta técnica tiene ventajas y desventajas respecto a la difracción de RX.

Los neutrones interactúan débilmente con la materia ya que son eléctricamente neutros. Sin embargo, al poseer momento magnético, interactúan con los momentos de los electrones desapareados en átomos magnéticos. Por otro lado, también interactúan con los núcleos de los átomos. Esto significa que, además de obtener información acerca de la estructura cristalina como en el caso de RX, se puede conocer la estructura magnética. Ambas interacciones son de la misma magnitud, por lo que dan reflexiones de Bragg de intensidades similares[66]. Esta es la ventaja más importante con respecto a difracción con rayos X.

Otra ventaja es que se va a obtener información de toda la muestra y no de una región cercana a la superficie como en el caso de los RX, debido a la débil interacción

con la materia. Como consecuencia de esto, es necesario utilizar una masa de por lo menos 0.5 g como muestra. Por lo tanto, es muy difícil hacer difracción de neutrones a un monocristal, debido al tamaño y a la masa necesaria. Otra desventaja es que la fuente de neutrones es un reactor nuclear, por lo tanto, no es de acceso masivo como lo es un equipo de difracción de RX.

Por otro lado, la longitud de onda se puede cambiar moderando la temperatura del haz de neutrones. Utilizando una distribución de Maxwell para la velocidad del haz de neutrones, se puede relacionar la longitud de onda de de Broglie con la temperatura del haz[67]. De esta manera distintos instrumentos tienen diferentes longitudes de onda que permiten tener un difractograma más completo o una zona con más resolución angular. Las longitudes de onda disponibles en el caso del reactor del Laboratorio León Brillouin están en el rango de 0.8 a 6 Å.

Durante esta tesis se utilizaron mediciones de difracción de neutrones de polvo de β -FeSe y FeSe con mezcla de fases, obtenidas en los equipos 4G.1 y 3T2 del Laboratorio León Brillouin con $\lambda=2.426$ y 1.960 Å, respectivamente. Estas mediciones fueron parte de una colaboración con el Dr. Antonio Badía Majós de la Universidad de Zaragoza. Para la interpretación de los datos también se realizó un análisis Rietveld. Fue posible obtener mediciones en función de la temperatura, de esta manera se pudo estudiar el cambio en los parámetros de red y las transiciones estructurales y magnéticas, esta última solo en la fase espuria, como se muestra en los capítulos 4 y 5.

3.2.3 Microscopio electrónico de barrido

El microscopio electrónico de barrido es más conocido por sus siglas en inglés, SEM (*Scanning Electron Microscope*). El equipo utilizado es un *Phillips* 515 y permite obtener imágenes con una resolución del orden de 10 nm.

Su funcionamiento se basa en acelerar electrones generados en un filamento de tungsteno y hacerlos chocar contra la superficie a estudiar. En el caso del equipo *Phillips* 515 se utilizó un voltaje de aceleración de 20 keV. En el proceso de frenado, los electrones van a interactuar de diferentes maneras con la superficie del material. Por un lado, se van a generar electrones secundarios³. De su análisis se puede reconstruir la imagen de la muestra en estudio. Por otro lado, también se liberan rayos X característicos de las transiciones que se llevaron a cabo. Del análisis de la energía de los RX emitidos por la muestra se puede obtener información sobre la composición[68]. Esta técnica para obtener la composición de las muestras se denomina EDX (*Energy-dispersive X-ray spectroscopy*).

Al igual que se vio para difracción de RX, los distintos elementos emiten en diferentes energías y tienen líneas características dependiendo de la transición ocurrida.

³Electrón arrancado de la superficie de un material en un proceso de ionización.

En el caso del selenio, la línea K está en 11 keV que es más de la mitad del voltaje de aceleración utilizado en el SEM. Por razones experimentales, el análisis cuantitativo no es preciso cuando se da esta condición y se tendría que utilizar la línea L que se encuentra a una energía menor. Sin embargo, la línea K no tiene solapamientos en energía con otras líneas y se la puede cuantificar mejor[69]. Además, al comparar los resultados de las mediciones de RX con el diagrama de fases de FeSe, la composición está más cercana a lo esperado al cuantificar al selenio con la línea K, en vez de con la línea L. Por otro lado, en el caso del telurio, la línea K se encuentra a una energía todavía mayor y hay que estudiar su composición con la línea L. Por lo tanto, en los análisis se utilizaron la línea K para el hierro, selenio y azufre y la línea L para el telurio.

3.3 Mediciones de resistividad

3.3.1 Contactos

Para las mediciones de resistividad se utilizó el método de cuatro puntas. Este consiste en utilizar dos de los contactos para colocar la corriente y los otros dos para la medición del voltaje. De esta manera, no circula corriente por los contactos de voltaje y por lo tanto, no se mide su resistencia. En la figura 3.8 se muestran las principales configuraciones que se utilizan en los siguientes capítulos para realizar distintos tipos de mediciones de resistividad. En la figura 3.8a) se muestran los cuatro contactos alineados para mediciones de resistividad del plano ab . Si los contactos de voltaje no están perfectamente alineados con los de corriente hay que tener precaución en las mediciones con campo magnético, \mathbf{H} , perpendicular al plano, ya que puede haber una contribución al voltaje de la señal Hall. Este se puede descontar midiendo con \mathbf{H} y $-\mathbf{H}$. El caso de la configuración en 3.8b) se utiliza para las mediciones simultáneas de los ejes a y b o para el efecto Hall. Finalmente, la configuración 3.8c) se la utilizó para las mediciones en el eje c . En este caso la corriente ingresa por un círculo en la cara superior de la muestra hacia otro en la cara inferior. De esta manera se asegura una distribución homogénea de la corriente. La dificultad de esta configuración es la alineación de los contactos de voltaje. Debido a la forma de las muestras, altura $\sim 50 \mu\text{m}$, una pequeña desalineación de los contactos entre ambas caras del cristal implica que la resistividad medida va a ser la suma de la resistividad del plano ab y del eje c .

Es de gran importancia realizar contactos de baja resistencia para medir propiedades de transporte. De esta forma se pueden utilizar corrientes más grandes que permiten disminuir el ruido de la medición sin incrementar localmente la temperatura de la muestra. Este incremento local de temperatura podría traer consecuencias como un voltaje extra debido al efecto Seebeck o cambios en el ancho de la transición superconductora

debido a inhomogeneidades en la temperatura del cristal.

A la técnica utilizada para colocar contactos se la puede dividir en tres etapas:

1. Limpieza del cristal. Es muy importante no dejar suciedad entre la muestra y la interfaz metálica, lo cual incrementaría la resistencia de contacto. Se utilizan diferentes solventes, tolueno, acetona e isopropanol para limpiar los cristales. En el orden descrito, el siguiente solvente elimina el residuo del anterior. Dependiendo de la fragilidad de la muestra si se utilizó el ultrasonido para obtener una mejor limpieza o no. En los casos que era posible *clivar* los cristales, como en las muestras de β -FeSe, se utilizó esta técnica para dejar una superficie libre de óxido y suciedad.
2. Interfaz metálica. Se realiza mediante *sputtering* una película delgada de una aleación de Au-Cu en un equipo *PELCO SC – 6 Sputter Coater*. Esta interfaz permite una menor resistencia de contacto entre los terminales, típicamente hilos de Au, y la muestra. Se necesita emplear una máscara para dorar solo donde se quiere colocar los contactos. En la figura 3.9a) se muestra un cristal de FeSe con una máscara de barniz *GE7031*. Es importante proteger los bordes y que el barniz quede bien pegado al cristal ya que el crecimiento de películas delgadas por *sputtering* es muy difusivo y se puede depositar Au-Cu en lugares no deseados. Luego de realizado el depósito de Au-Cu, se remueve la máscara diluyendo el barniz en una mezcla de isopropanol y tolueno. Una foto del cristal con la interfaz metálica se muestra en la figura 3.9b). Es muy importante asegurarse que la máscara se diluyó completamente, sino tendríamos una capa aislante entre la muestra y los contactos.
3. Contactos eléctricos. Se utilizaron dos métodos, *EPOTEX* o pintura de plata 4929. En el caso de la pintura se emplea como diluyente acetato de butilo y tiene la ventaja que seca rápidamente a temperatura ambiente. Por otro lado, con *EPOTEX* hay que secar los contactos en el horno a 120 °C durante 1 h.

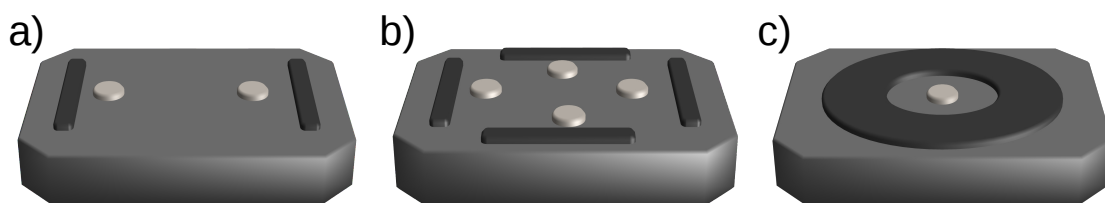


Figura 3.8: Configuración de contactos para mediciones de resistividad a) del plano ab , b) del eje a y b o Hall y c) del eje c . En este último caso, hay un patrón simétrico de contactos en la cara inferior del cristal. En círculos de color gris claro se muestran los contactos de voltaje, mientras que en gris oscuro se identifica a los contactos de corriente.

La ventaja es que luego del curado, los contactos son más resistentes y no se despegan con ningún solvente.

Finalmente, se utiliza una planchuela de zafiro como portamuestras, debido a que es muy buen conductor térmico y aislante eléctrico. Si el cristal tiene contactos solo en el plano, es recomendable fijarlo al zafiro con barniz *GE7031* para tener buen acople térmico. En cambio, si el cristal lleva contactos en ambas caras, se le coloca grasa *Apiezon N* para lograr un buen contacto térmico.

3.3.2 Instrumentos de medición

Para las mediciones de resistividad se utilizaron dos métodos, corriente continua (DC) o alterna (AC).

En el caso de las mediciones con corriente continua, se utilizaron las fuentes *Keithley* 220 y 224. Para medir el voltaje se utilizó los nanovoltímetros *Keithley* 181, 182 o *HP 34420A*. Este último tiene la posibilidad de medir en dos canales. La configuración experimental utilizada en todos los crióstatos permite medir, en simultáneo, dos muestras independientes con cuatro contactos cada una.

Para las mediciones con corriente alterna se empleó un puente de resistencias *LR-700* que utiliza una frecuencia de 16 Hz. Entre las ventajas respecto del método anterior, está el bajo ruido en las mediciones. Esta condición es esencial para los detalles que se quieren observar con las mediciones de resistividad en el eje *c*. Por otro lado, al estar midiendo con corriente alterna, no se puede estar sumando un voltaje Seebeck a la resistividad ante alguna posible diferencia de temperatura en la muestra como sucedió en el método DC y se muestra en el Apéndice B. Además, también es posible medir varias muestras en simultáneo.

En todos los casos, para recolectar los datos y controlar el sistema, se utilizan

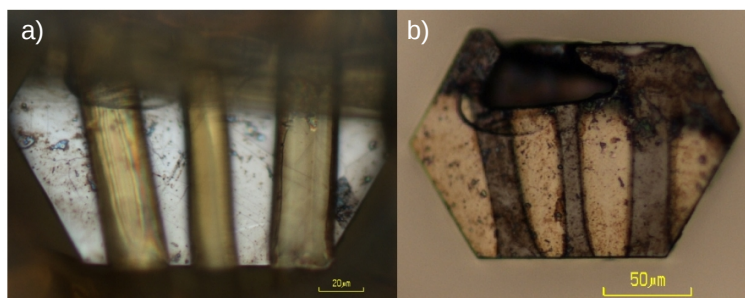


Figura 3.9: a) Monocristal de FeSe con la máscara de barniz *GE7031*. b) Muestra de FeSe con interfaz de Au-Cu realizada mediante *sputtering*.

códigos escritos en lenguaje *LabView*.

3.3.3 Crióstatos

Imán 18 T

Las mediciones de transporte con campo magnético aplicado se realizaron en un crióstato *OXFORD Instrument*. Este equipo utiliza helio líquido para enfriar tanto a la muestra como al imán superconductor. Un esquema simplificado se muestra en la figura 3.10. El equipo posee tres termos, el exterior se lo rellena con nitrógeno líquido para disminuir la evaporación en las cámaras interiores que poseen helio líquido. En el termo siguiente se encuentra el imán superconductor. La lanza de medición se encuentra en el interior del equipo, el VTI (*Variable Temperature Inset*).

El imán superconductor es de una aleación de Nb_3Sn , cuya temperatura crítica es $T_c=18\text{ K}$. El máximo campo al que se puede acceder son 18 T al hacer circular una corriente de 118 A y disminuir la temperatura del baño térmico a 2.2 K. Para esto se cuenta con una fuente de corriente de 120 A y 10 V, y con una bomba mecánica que permite realizar vacío mediante una válvula en el equipo. Para utilizar campos de 0 a 16 T no es necesario bajar la temperatura del baño de helio líquido.

El VTI está conectado al baño de helio mediante una válvula aguja, lo que permite variar la temperatura cercana a la muestra independientemente de la temperatura del imán. El control de la temperatura en la muestra se realiza mediante el flujo de gas helio. Por lo tanto, para regular la temperatura del gas hay un calefactor y un termómetro al lado de la válvula del VTI y para lograr circulación del gas se utiliza una bomba mecánica. Variando la apertura de la válvula y el bombeo se puede controlar la temperatura desde ambiente hasta $\sim 1.6\text{ K}$. La temperatura de la muestra es asociada a la de un termómetro *Cernox* adherido al portamuestra.

La muestra se la coloca sobre un portamuestra rotante, como se muestra en la figura 3.10b). De este modo, se puede variar el ángulo entre el campo magnético y la muestra. Para esto, el portamuestra posee un tornillo que hace girar una rueda solidaria al soporte de la muestra con un motor paso a paso. Con este sistema se puede variar el ángulo entre 0° y 360° con una resolución de 0.05° .

Otros crióstatos

Para hacer pruebas preliminares en las muestras antes de medirlas en el imán de 18 T se utilizaron dos crióstatos. Un *pulse-tube* marca *Sumitomo Heavy Industry* modelo *SRP 062B* que permite bajar rápidamente la temperatura, tarda del orden de 2 h entre ambiente y 4 K, llegando a la temperatura mínima de $\sim 3\text{ K}$. Además se puede controlar la temperatura desde $\sim 3\text{ K}$ hasta 60 K. Por otro lado, se utilizó un criogenerador de

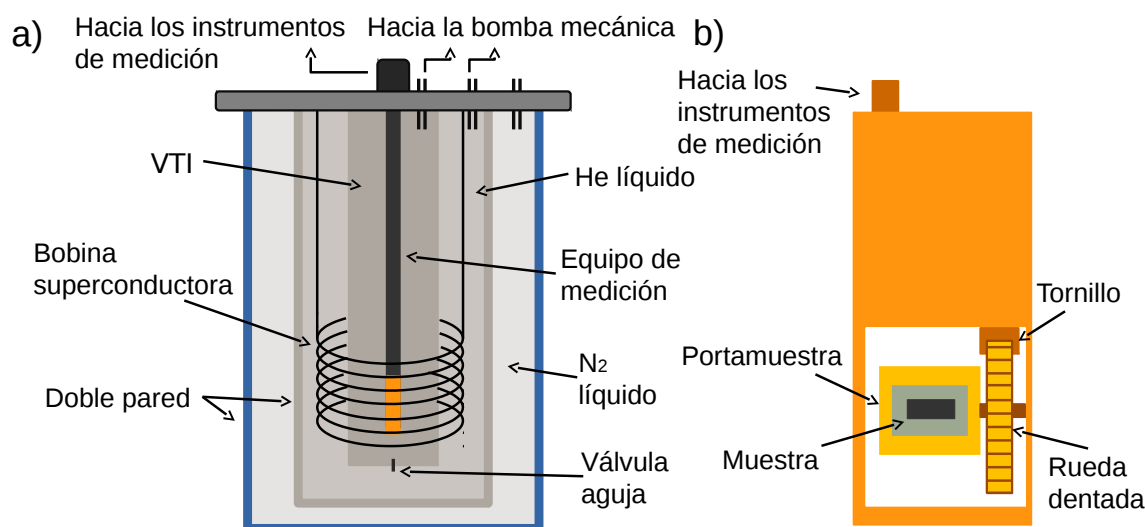


Figura 3.10: a) Esquema simplificado de los termos de nitrógeno y helio y del imán superconductor. b) Esquema del portamuestra rotante utilizado.

ciclo cerrado *Gifford-McMahon*, que llega a una temperatura mínima de 12 K con la ventaja de que se puede controlar la temperatura en todo el rango de operación.

En ambos casos se los utilizó para mediciones sin campo magnético, aunque en el caso del *pulse-tube* tiene un imán normal que puede generar campos de hasta 1 T.

3.4 Mediciones de magnetización

3.4.1 SQUID

A las mediciones de magnetización se las realizó en un magnetómetro MPMS⁴ de *Quantum Design*. Para detectar la señal magnética, estos equipos utilizan un dispositivo basado en junturas Josephson que recibe el nombre de SQUID⁵. Al MPMS se lo llama comúnmente SQUID, debido a que es el componente más importante del equipo y el que permite medir la magnetización con una gran sensibilidad. Por otra parte, se pueden realizar mediciones de propiedades magnéticas en un rango de temperatura de 1.8 a 300 K con campo magnético hasta 5 T y detectar señales desde 1×10^{-6} emu.

El equipo tiene tres partes importantes, un sistema para controlar la temperatura, un imán superconductor y el sistema de medición. Este último consta de una bobina y del SQUID. Al control de temperatura de la muestra se lo realiza mediante un flujo de helio gas. El recinto del imán superconductor y de la muestra están separados para poder controlar la temperatura de la muestra independientemente de la del imán

⁴Por sus siglas en inglés, *Magnetic Property Measurement System*.

⁵Por sus siglas en inglés, *Superconducting Quantum Interference Devices*

que tiene que estar fija a la temperatura del helio líquido. Respecto del sistema de medición, la bobina detectora está compuesta por cuatro espiras. Las dos centrales están enrolladas en un mismo sentido, mientras que las dos externas están enrolladas en el sentido opuesto a las anteriores[70]. Esta configuración permite disminuir el ruido externo debido a las fluctuaciones del campo magnético. En el proceso de medición, la muestra en estudio se encuentra en el eje de la bobina detectora. Al moverla paralela a este eje, su momento magnético va a generar una corriente en la bobina. Una variación en la corriente se refleja en una variación en el voltaje a la salida del SQUID y a este se lo relaciona directamente con la magnetización de la muestra.

Capítulo 4

Mezcla de fases en $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$

Los cristales de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$, que son deficientes en hierro, presentan mezcla de fases. Esto va a traer consecuencias en todas las propiedades del material. Sin embargo, los mayores cambios se observan en el estado superconductor de Fe_{1-y}Se , donde aparecen defectos correlacionados que actúan como centros de anclaje de los vórtices. Estos defectos están directamente relacionados con la presencia de la fase espuria.

4.1 Caracterización estructural y magnética de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$

Los cristales de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ fueron crecidos por el Dr. D. G. Franco con el método de flujo utilizando una mezcla de sales de NaCl/KCl. Los detalles del proceso de crecimiento se presentan en el capítulo 3. En las mediciones de la composición con el método EDX, se observa que todos los cristales presentan deficiencia de hierro, siendo la fase superconductora $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Esto va a traer como consecuencia que los cristales van a presentar mezcla de fases como se muestra en la figura 4.1 con mediciones de difracción de RX. Se presentan mediciones en cristales con las mayores y menores concentraciones de hierro obtenidas. En estas mediciones se puede identificar la estructura tetragonal que presenta superconductividad a bajas temperaturas. Además, se observa la presencia de una estructura hexagonal tipo NiAs que es deficiente en hierro. Por un lado, en la fase tetragonal se observan reflexiones de las familias $(00l)$ y $(l0l)$, mientras que solo está presente la familia $(00l)$ en la fase hexagonal. En las muestras con menor contenido de hierro, por ejemplo en $\text{Fe}_{0.72}\text{Se}_{0.47}\text{Te}_{0.53}$, se hace más evidente la presencia de la fase hexagonal.

A partir de las posiciones de los máximos de difracción de RX se pueden obtener los parámetros de red, como se describe en el capítulo 3.2.1. Es posible identificar dos comportamientos del parámetro de red c en función de la concentración de telurio, uno corresponde a la fase tetragonal y el otro a la fase hexagonal, ver figura 4.2. No se

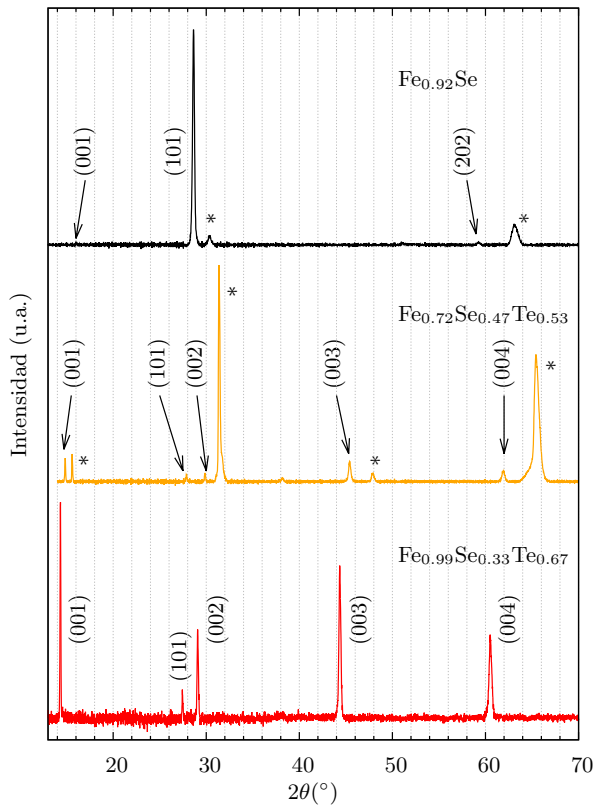


Figura 4.1: Difracción de RX para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$, $\text{Fe}_{0.72}\text{Se}_{0.47}\text{Te}_{0.53}$ y $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.28}\text{Te}_{0.72}$. Los paréntesis indican los índices de Miller de la fase tetragonal y las reflexiones correspondientes a la familia $(00l)$ de la fase hexagonal se indican con un asterisco.

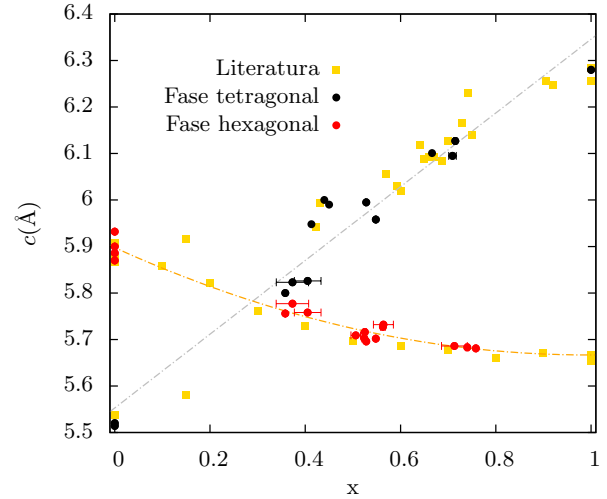


Figura 4.2: Parámetro de red c en función del contenido de telurio para las fases tetragonal y hexagonal de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$. Se compara con datos de la literatura[27, 71–77]. Las líneas son una guía para el ojo.

observa ninguna dependencia del parámetro de red con la concentración de hierro salvo en las cantidades relativas entre ambas fases. El eje c de la fase tetragonal aumenta con la concentración de telurio en buen acuerdo con mediciones de la literatura[27, 72–74, 77]. Por otro lado, el eje c de la fase hexagonal disminuye continuamente con el contenido de telurio. Estos valores están en buen acuerdo con los obtenidos por Terzieff[75], quien estudió las propiedades estructurales y magnéticas de la solución sólida $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ entre Fe_7Se_8 ($\text{Fe}_{0.875}\text{Se}$) y Fe_2Te_3 ($\text{Fe}_{0.67}\text{Te}$). Por un lado, dado que los átomos de telurio son de mayor tamaño que los de selenio, se espera que el eje c aumente con x . Sin embargo, el aumento del porcentaje de vacancias de hierro da como resultado que el eje c disminuya con el contenido de telurio.

En mediciones de magnetización se espera obtener características de las dos fases presentes en el cristal. La figura 4.3 muestra la dependencia en temperatura de la magnetización con campo magnético aplicado ($\mu_0 H = 0.1 \text{ T}$) perpendicular al plano del cristal para diferentes concentraciones de telurio. A baja temperatura se observa una caída en el valor de la magnetización debida a la transición superconductora. Las muestras presentan diferentes fracciones de volúmenes superconductores según la

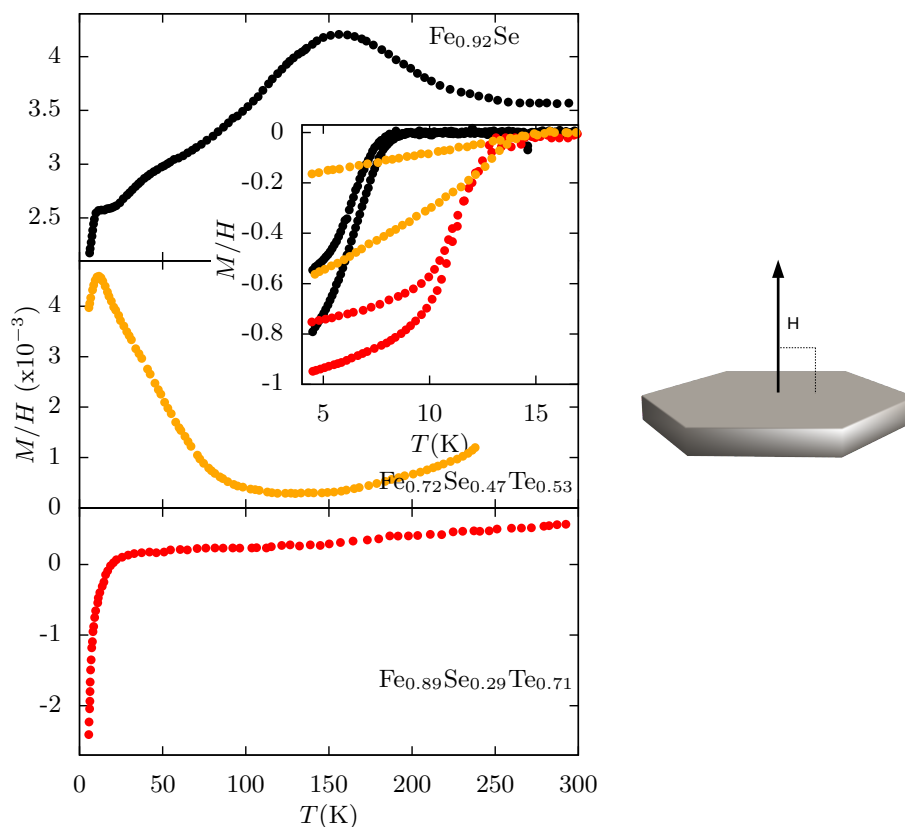


Figura 4.3: *Izquierda:* Magnetización en función de la temperatura para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$, $\text{Fe}_{0.72}\text{Se}_{0.47}\text{Te}_{0.53}$ y $\text{Fe}_{0.89}\text{Se}_{0.29}\text{Te}_{0.71}$ con un campo magnético aplicado perpendicular al plano del cristal de 0.1 T. *Recuadro:* Detalle de la transición superconductora medida con un campo magnético de 0.2 mT. En todos los casos se tuvo en cuenta al factor demagnetizante. *Derecha:* Esquema de un cristal típico con el campo magnético aplicado perpendicular al plano de la muestra.

proporción entre las fases tetragonal y hexagonal como se presenta en el recuadro de la figura 4.3. El volumen superconductor obtenido con un campo de $\mu_0 H = 0.2 \text{ mT}$ y una temperatura de $T = 4.5 \text{ K}$ es 80 %, 56 % y 94 % para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$, $\text{Fe}_{0.72}\text{Se}_{0.47}\text{Te}_{0.53}$ y $\text{Fe}_{0.89}\text{Se}_{0.29}\text{Te}_{0.71}$, respectivamente.

El comportamiento de la magnetización en el estado normal del material depende fuertemente de la fase hexagonal y del contenido de telurio. Como se muestra en la figura 4.3, $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$ presenta un máximo en la magnetización para $T \sim 150 \text{ K}$ que no se debe a la fase superconductora ya que es paramagnética. El magnetismo en Fe_{1-y}Se hexagonal está ligado al orden de las vacancias de hierro. Estas se ubican en planos alternados a lo largo del eje c y, si están ordenadas, el material es magnético. Por otro lado, al reemplazar selenio por telurio, el magnetismo se diluye rápidamente, dado que desaparece el orden de las vacancias[75]. En $\text{Fe}_{0.72}\text{Se}_{0.47}\text{Te}_{0.53}$, el sistema trata de ordenarse a temperaturas por debajo de 100 K pero antes de llegar a la magnetización de saturación se hace superconductor. Mientras que los cristales con mayor contenido de telurio son directamente paramagnéticos.

Con respecto al tipo de magnetismo, la fase hexagonal puede ser ferrimagnética (FM), antiferromagnética (AFM) o tener una transición de FM a AFM[78] dependiendo del valor de “y” en Fe_{1-y}Se . En el caso de nuestras muestras, debido a la temperatura de crecimiento, composición y estructura cristalina, la fase hexagonal es Fe_7Se_8 con una estructura de vacancias llamada 3c o 4c, debido a que la superestructura tiene 3 o 4 veces el parámetro de red del material sin vacancias. La estructura 3c de vacancias tiene una temperatura de orden ferrimagnético $T \sim 455 \text{ K}$ y por debajo de $T \sim 130 \text{ K}$ presenta un cambio en el eje fácil de magnetización dando una caída en la magnetización[78, 79]. Por otro lado, la estructura 4c también tiene una temperatura de orden de 455 K pero presenta el cambio del eje fácil de magnetización en 220 K de manera más gradual que en el caso de la estructura 3c. Para estudiar cuál es la superestructura presente en nuestras muestras, se realizó un estudio con difracción de neutrones en policristales con la misma proporción de fases tetragonal y hexagonal que los cristales para el caso de Fe_{1-y}Se . En la figura 4.4 se presentan los difractogramas del polvo para las distintas temperaturas medidas en el equipo G4.1 del Laboratorio León Brillouin con $\lambda = 2.426 \text{ \AA}$. Se muestran cuatro reflexiones, dos correspondientes a la fase tetragonal, (001) y (101), y las otras dos son de la fase hexagonal. La reflexión en $2\theta = 51.9^\circ$ corresponde al plano (203) o al (221) tomando como celdas las superestructuras 3c o 4c, respectivamente. Mientras que la reflexión (001) correspondiente al orden magnético tiene una intensidad fuertemente dependiente de la temperatura y se la indica con una flecha. La intensidad

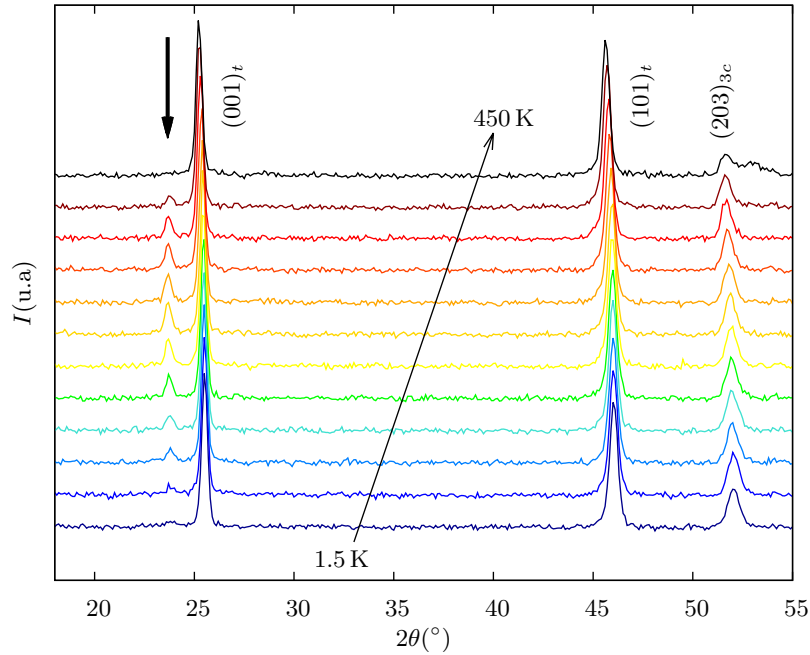


Figura 4.4: Difracción de neutrones para Fe_{1-y}Se policristalino utilizando distintas temperaturas ($T=1.5, 50, 100, 125, 150, 175, 200, 250, 300, 350, 400, 450 \text{ K}$). Entre paréntesis se indican los índices de Miller para la fase tetragonal y hexagonal con subíndices t y $3c$, respectivamente. Se indica con una flecha la reflexión (001) correspondiente al orden magnético.

es prácticamente nula para una temperatura de 450 K como es de esperar ya que recién se está formando el orden magnético. Al disminuir la temperatura el pico aumenta su intensidad hasta llegar a ~ 200 K donde vuelve a disminuir, siendo casi nulo para $T=1.5$ K. Esto significa que hubo una reorientación de los momentos magnéticos como se espera para ambas superestructuras. Para tratar de distinguir la superestructura presente en nuestras muestras se estudió la intensidad integrada de la reflexión (001) del orden magnético entre $2\theta=21.7$ y 24.3° en función de la temperatura, ver figura 4.5a). Como ya se observaba en el patrón de difracción, la intensidad aumenta rápidamente por debajo de 450 K. Que esta comience a disminuir cerca de 200 K indica que está presente la superestructura 4c. Además, hay un cambio de pendiente cerca de 130 K que puede estar relacionado con la superestructura 3c. Por otro lado, se muestra la magnetización de Fe_{1-y}Se policristalino en función de la temperatura en la figura 4.5b) con un campo aplicado de $\mu_0 H=2$ mT. En este caso, si bien se observan algunos quiebres cerca de 200 K, hay un cambio muy pronunciado de la magnetización a una temperatura del orden de 140 K, lo que indica presencia de la superestructura 3c. Por lo tanto, ambas mediciones son consistentes con una mezcla de las superestructuras 3c y 4c. La similitud entre las mediciones de magnetización entre el polvo, figura 4.5, y los cristales, figura 4.3, indica que probablemente estos últimos tengan la misma mezcla de superestructuras.

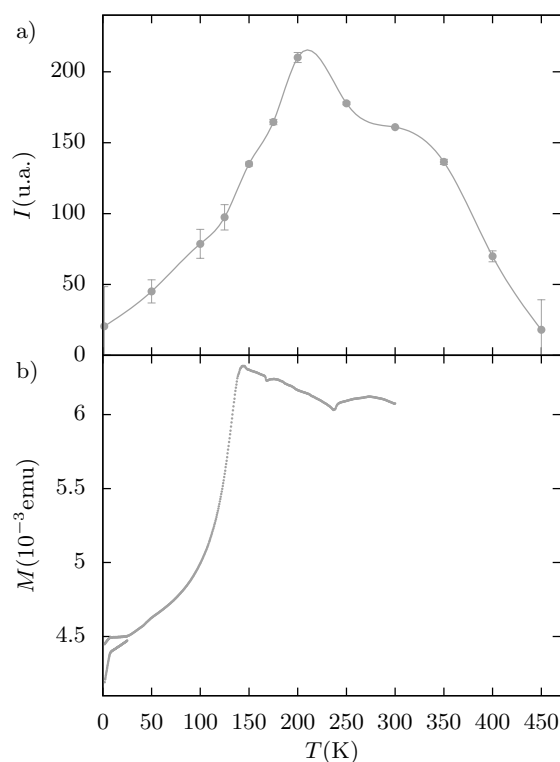


Figura 4.5: a) Intensidad integrada de la reflexión magnética (001) en el rango $2\theta=21.7$ – 24.3° en función de la temperatura. b) Magnetización en función de la temperatura para un campo magnético aplicado de $\mu_0 H=2$ mT para Fe_{1-y}Se policristalino.

4.2 Resistividad del estado normal de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$

Las principales características de la resistividad en el estado normal de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x \neq 0$ dependen fuertemente del contenido de hierro. En la literatura se han estudiado los casos de exceso de hierro y de muestras cercanas a la estequiometría de la fase β [43, 80–82]. Los cristales con teluro ($0 < x < 1$) y exceso de hierro presentan un régimen de localización débil hasta temperaturas cercanas a la transición superconductora. Por otro lado, en muestras cercanas a $y=0$, la resistividad presenta un máximo a una cierta temperatura T^* . El caso de Fe_{1-y}Te es un posible compuesto padre y por lo tanto, no es superconductor. Este material tiene un comportamiento semiconductor a altas temperaturas y presenta una transición estructural y magnética entre 65 y 70 K dependiendo del contenido de hierro. Por debajo de esta transición tiene un comportamiento tipo metálico para composiciones cercanas a $y=0$. Mientras que en muestras con exceso de hierro presenta un comportamiento no metálico y débilmente localizado. Por otro lado, el vector de onda correspondiente la fase antiferromagnética cambia de conmensurado a inconmensurado dependiendo del contenido de hierro del material. Esto implica que el magnetismo presente en Fe_{1-y}Te es diferente a la onda de densidad de espín con *nesting* de la superficie de Fermi de los otros compuestos padres de los superconductores basados en hierro[43]. Finalmente, para FeSe se reporta un comportamiento tipo metálico y una transición estructural de tetragonal a ortorrómbica en $T \simeq 90$ K independientemente del contenido de hierro.

La figura 4.6 muestra la resistividad en el plano como función de la temperatura para cristales de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ con deficiencia de hierro. A diferencia de la magnetización, que es una propiedad de bulto, la resistividad puede tener características de ambas o de solo una de las fases presentes. Esto depende del tamaño de los dominios y del valor de resistividad de cada una de las fases. En esta figura, el cristal de Fe_{1-y}Se presenta un comportamiento muy similar a las muestras sin deficiencia de hierro, es decir tipo metálico con un cambio de pendiente en $T \simeq 90$ K. Por otro lado, en muestras con teluro, la resistencia aumenta al disminuir la temperatura hasta una cierta T^* por debajo de la cual tiene un comportamiento tipo metálico. Este es un comportamiento común a todos nuestros cristales y es similar al de las muestras cercanas a $y=0$ de la literatura[43]. Por otro lado, al aumentar la concentración de teluro, el valor de T^* se mueve hacia temperaturas menores como se muestra en la figura 4.7. No se observa una dependencia con la concentración de hierro en el rango estudiado ($0.68 < 1-y < 1$). En la literatura no hay una única explicación a este máximo; transición de fases estructural, cambio de un régimen metálico a uno térmicamente activado, son algunas de ellas[83, 84]. Sin embargo, es muy posible que esté relacionado con el máximo en la resistividad reportado en $\beta\text{-FeSe}$ a una temperatura del orden de 350 K[84] y que se estudia en detalle en el capítulo 6. Por otro lado, la dependencia con teluro de

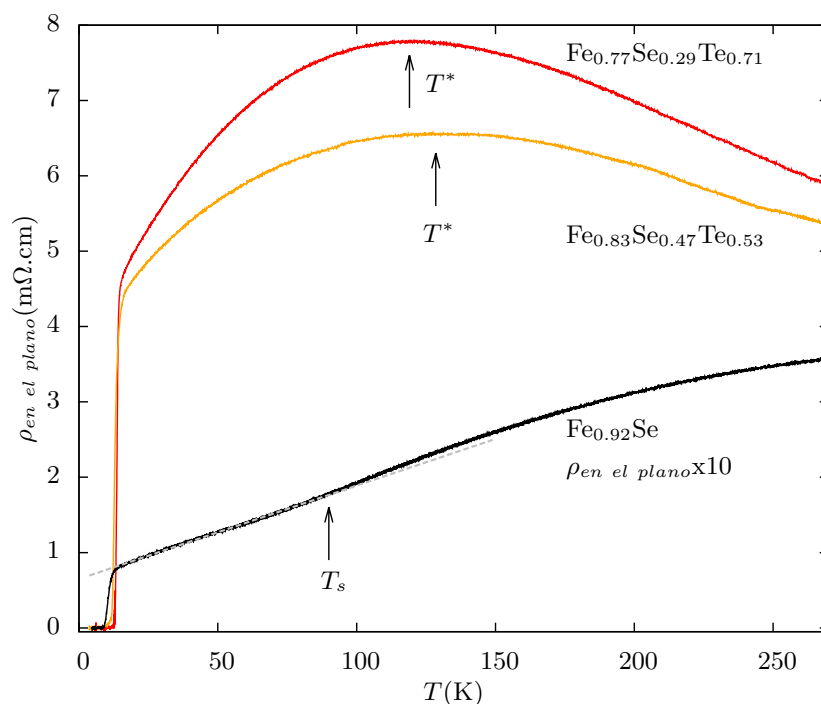


Figura 4.6: Resistencia en el plano en función de la temperatura para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$, $\text{Fe}_{0.83}\text{Se}_{0.47}\text{Te}_{0.53}$ y $\text{Fe}_{0.77}\text{Se}_{0.29}\text{Te}_{0.71}$. T^* indica el máximo en la resistividad. La línea punteada muestra el cambio de pendiente de $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$ asociado con la transición estructural de tetragonal a ortorrómbica, esta temperatura se indicada con T_s .

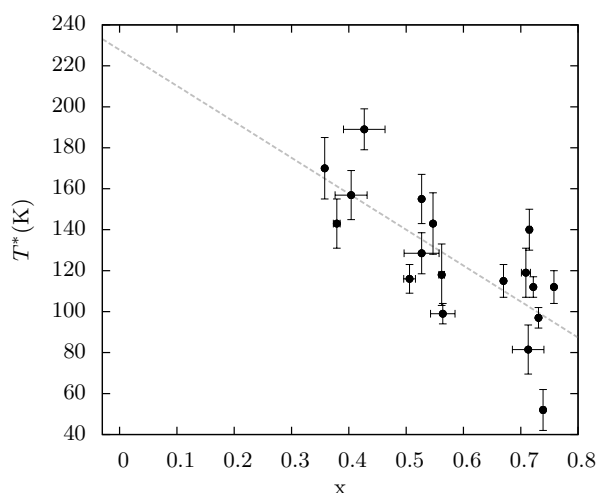


Figura 4.7: Temperatura del máximo de la resistividad como función del contenido de telurio. La línea punteada es una guía para el ojo.

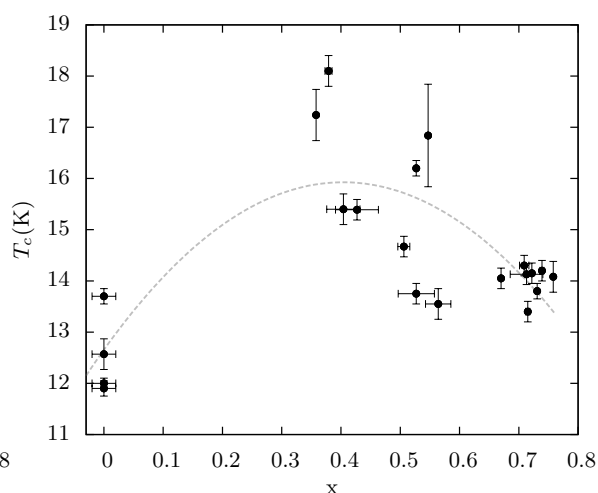


Figura 4.8: Temperatura de la transición superconductora como función del contenido de telurio. La línea punteada es una guía para el ojo.

T^* tiene el mismo comportamiento que la dependencia con presión del máximo de la resistividad en $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$ [83]. Al aumentar la presión observan que la temperatura del máximo también aumenta. Esto está de acuerdo con que al disminuir x , presión química positiva, el máximo aumente de temperatura.

La temperatura crítica, T_c , está dada por el *onset* de la transición superconductora

y su definición se esquematiza en la figura 4.9. T_c tiene una dependencia con la concentración de telurio como se muestra en la figura 4.8. Para $x \simeq 0.4$, T_c tiene un máximo, en buen acuerdo con otros trabajos de la literatura[25]. Los valores de T_c son un poco mayores que los normalmente observados para el caso de FeSe [82]. Esto se puede deber a las tensiones que se generan en las uniones entre las fases tetragonal y hexagonal y a la sensibilidad de T_c con la presión. Esto se estudia en detalle en el capítulo 5.

4.3 Estado superconductor de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$

La figura 4.9 muestra la transición superconductor para $\text{Fe}_{0.99}\text{Se}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ con diferentes campos magnéticos aplicados de manera perpendicular al plano del cristal, H_\perp . Se observa un comportamiento similar en todos los cristales estudiados. Al aumentar el campo magnético disminuye la temperatura de la transición superconductor. Esto se debe a que, al incrementar el campo, a temperatura fija, la diferencia de energía libre entre el estado superconductor y el normal disminuye. Por lo tanto, la energía térmica necesaria para romper el estado superconductor es menor y la transición ocurre a temperaturas cada vez más bajas. Por otro lado, la transición se ensancha con campo magnético del orden de un 15 % desde $\mu_0 H = 0$ a 16 T, lo cual podría indicar la presencia de líquido de vórtices.

A partir de la evolución de la temperatura crítica en función del campo aplicado,

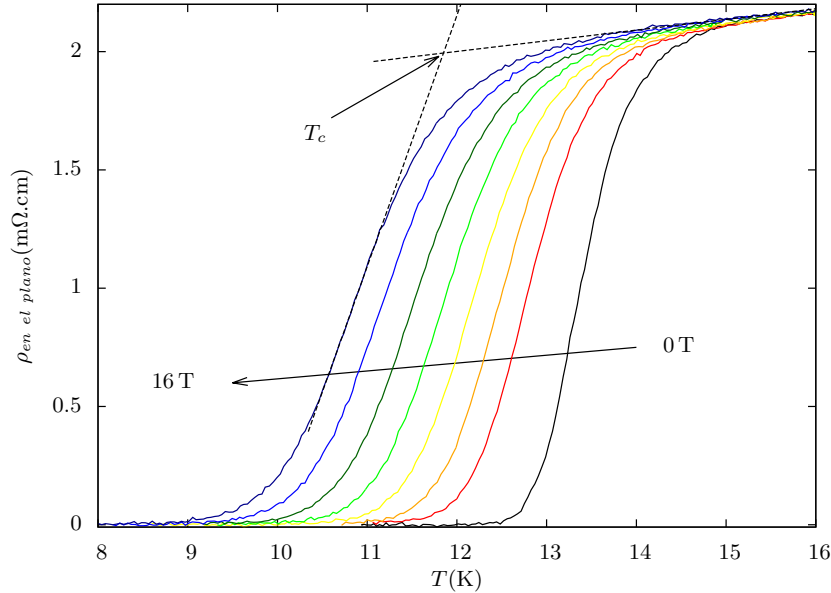


Figura 4.9: Resistividad en el plano como función de la temperatura para un monocristal de $\text{Fe}_{0.99}\text{Se}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ con campo magnético aplicado perpendicular a la superficie de la muestra, H_\perp ($\mu_0 H = 0, 4, 6, 8, 10, 12, 14$ and 16 T). La flecha muestra el sentido de incremento del campo. El cruce de las líneas de puntos indica el *onset* de la transición superconductor para el caso de $\mu_0 H = 16$ T. Estas mediciones fueron realizadas por la Mg. M. Victoria Ale Crivillero durante su tesina de licenciatura.

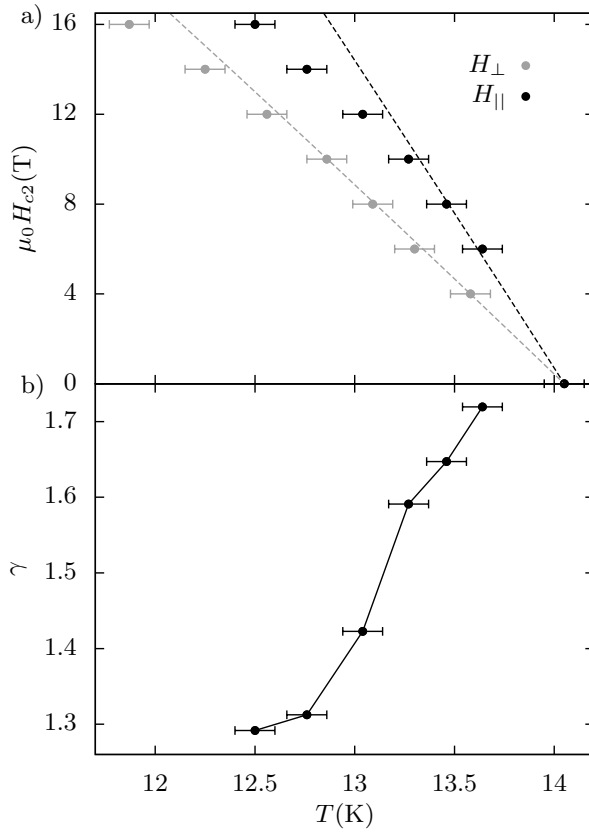


Figura 4.10: a) Campo crítico superconductor en función de la temperatura para dos direcciones de campo magnético aplicado, H_{\parallel} y H_{\perp} para el caso de $\text{Fe}_{0.99}\text{Se}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$. En líneas de puntos se muestra el modelo WHH. b) Dependencia en temperatura de la anisotropía, $\gamma = H_{c2\parallel}/H_{c2\perp}$.

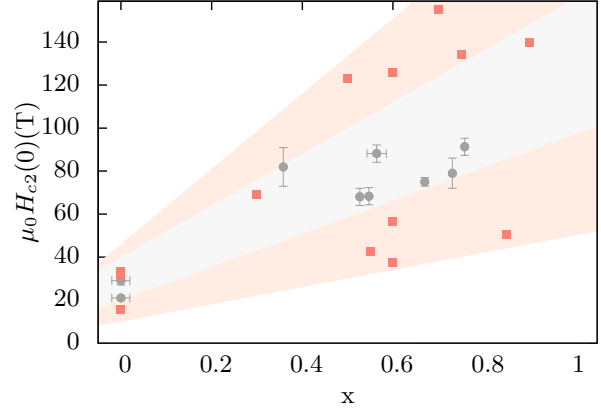


Figura 4.11: $\mu_0 H_{c2\perp}(0)$ como función del contenido de telurio de nuestros datos (círculos) y de valores obtenidos de la literatura (cuadrados)[86–92].

H_{\parallel} o H_{\perp} , se obtiene el diagrama de fases superconductor como se muestra en la figura 4.10a). La diferencia de $\mu_0 H_{c2}(T)$ entre ambas orientaciones del campo magnético hace evidente la anisotropía del material, que se define como $\gamma = H_{c2\parallel}/H_{c2\perp}$ y se muestra en la figura 4.10b). La dependencia de γ con la temperatura está de acuerdo con las mediciones en muestras sin mezcla de fases, ver capítulo 7, y con la literatura[80, 85]. En el caso de Fe_{1-y}Se , la anisotropía también disminuye con temperatura y $\gamma \simeq 1.2$. El valor obtenido de γ es menor al valor real debido a que la fase tetragonal en estos cristales tiene dos orientaciones principales del eje c como se indicó en la figura 4.1. Por lo tanto, estamos viendo un promedio tanto de las direcciones cristalinas como del valor de γ .

Para estudiar el comportamiento de $\mu_0 H_{c2}$ en función de la temperatura se utiliza un modelo de una sola banda para un superconductor tipo BCS. Este es el modelo de Werthamer Helfand and Hohenberg (WHH)[93] y está dado por la ecuación implícita,

$$Ln(t) + Re\left(\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{2h}{\pi^2 t}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right)\right) = 0. \quad (4.1)$$

Donde $t = \frac{T}{T_c}$, $\psi(x)$ es la función digamma y $h = \frac{\mu_0 H_{c2}(T)}{-\frac{d\mu_0 H_{c2}}{dT}\big|_{t=1}}$. Este modelo se muestra en líneas de puntos en la figura 4.10a) para ambas direcciones del campo magnético. Hasta campos de $\mu_0 H \sim 9$ T, el modelo representa bien el comportamiento de $\mu_0 H_{c2}(T)$. Para campos mayores empieza a ser importante el paramagnetismo de Pauli. Es decir, al aplicar un campo magnético se desbalancea el número de espines hacia arriba y hacia abajo, lo cual disminuye la energía libre del estado normal y por lo tanto, también el $\mu_0 H_{c2}$ [93]. Por otro lado, el límite de temperatura cero[85], sin tener en cuenta el paramagnetismo de Pauli, está dado por,

$$\mu_0 H_{c2}(0) = -0.693 \frac{d\mu_0 H_{c2}}{dT}\bigg|_{T_c} T_c. \quad (4.2)$$

Con esta ecuación se va a estudiar el valor de $\mu_0 H_{c2\perp}(0)$ en función del contenido de telurio. La figura 4.11 muestra el buen acuerdo de nuestros datos con aquellos obtenidos de la literatura[86–92] usando la misma ecuación 4.2. Por lo tanto, $\mu_0 H_{c2}(0)$ aumenta con el contenido de telurio tanto en muestras con exceso[92] como con deficiencia de hierro.

4.3.1 Régimen térmicamente activado

Por debajo del campo crítico, hay una región donde la corriente necesaria para desanclar los vórtices tiende a cero ya que las fluctuaciones térmicas son importantes. Para describir la disipación en esta zona vamos a usar un modelo de flujo térmicamente activado[94]. En el régimen de respuesta lineal, la resistividad está dada por,

$$\rho = \rho_0 \exp\left(\frac{-U(\mu_0 H, T)}{T}\right), \quad (4.3)$$

con

$$U(\mu_0 H, T) = U_0 (\mu_0 H)^{-q} \left(1 - \frac{T}{T_c}\right). \quad (4.4)$$

ρ_0 es una constante, T es la temperatura, $\mu_0 H$ es el campo magnético aplicado, U_0 es la energía de activación para el movimiento de los vórtices, q es una constante y T_c es la temperatura de transición para $\mu_0 H = 0$ T.

La figura 4.12 muestra la resistividad de $\text{Fe}_{0.91}\text{Se}$ como función de la inversa de la temperatura, T^{-1} , y el ajuste de la ecuación 4.3 para diferentes valores del campo magnético aplicado perpendicular al plano del cristal. El comportamiento lineal se extiende durante un amplio rango de temperatura, lo que indica que es un modelo apropiado para describir el ensanchamiento de la transición superconductora. La energía de activación obtenida del ajuste se muestra en el recuadro de la figura 4.12. Se puede apreciar un cambio de comportamiento en función del campo magnético. Esto se ha visto en varios trabajos de la literatura[86, 90, 95] aunque no tiene una clara

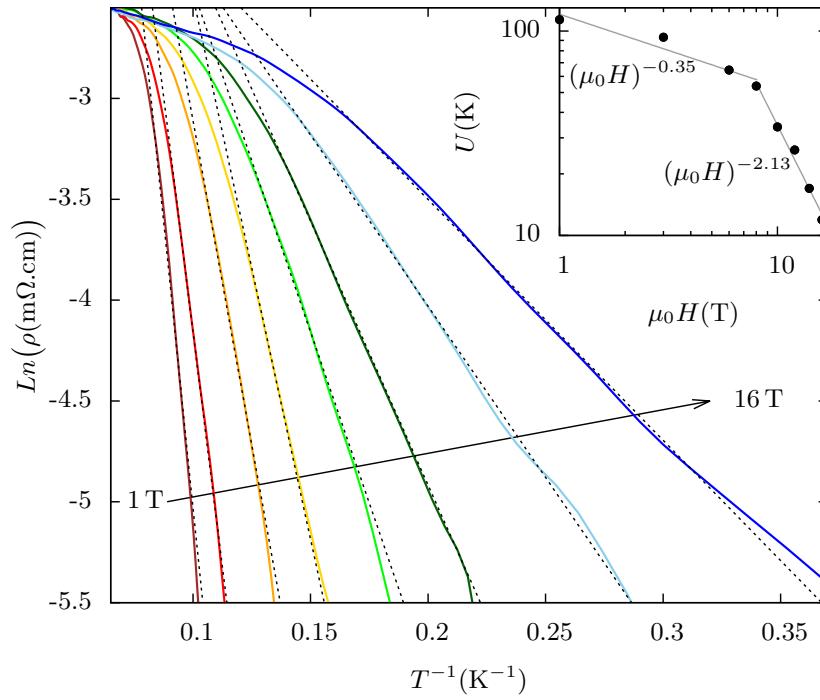


Figura 4.12: Resistividad del plano como función de T^{-1} para $\text{Fe}_{0.91}\text{Se}$. Las líneas punteadas son el ajuste de la ecuación 4.3 para cada campo magnético ($\mu_0 H = 1, 3, 6, 8, 10, 12, 14, 16$ T). *Recuadro* : Energía de activación para el movimiento de los vórtices como función del campo magnético aplicado. La línea continua es el ajuste de $U_0(\mu_0 H)^{-q}$.

interpretación. Los valores obtenidos de $U(\mu_0 H)$ dependen fuertemente del ancho de transición con $\mu_0 H = 0$ T, especialmente a campo bajos. Por lo tanto, los valores que se presentan son un límite inferior de la energía de activación.

4.3.2 Dependencia angular de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$

Para analizar la influencia de posibles defectos correlacionados, se estudió la disipación en experimentos de transporte por debajo del *onset* de la transición superconductora. Para esto se midió la resistividad como función del ángulo, θ_ρ , entre el campo magnético aplicado y la perpendicular a la superficie del cristal. La definición del ángulo θ_ρ se muestra esquemáticamente en la figura 4.13. Se utilizó una configuración de fuerza de Lorentz máxima, con la corriente en el eje de rotación del cristal. La figura 4.14 muestra la dependencia angular de $\rho_{\text{en el plano}}$ para $\text{Fe}_{0.91}\text{Se}$, $\text{Fe}_{0.8}\text{Se}_{0.45}\text{Te}_{0.55}$ y $\text{Fe}_{0.99}\text{Se}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ con $\mu_0 H = 12$ T y $T = 6.70(2)$, $13.00(7)$ y $11.80(7)$ K, respectivamente. Para cada cristal se eligió la temperatura de modo que $\rho(T)/\rho(T_c) \sim 0.5$. De acuerdo con un modelo de un material anisotrópico con defectos puntuales, la resistividad tiene un máximo en 0° , un mínimo en 90° y se comporta de manera monótona entre estos dos extremos. Los cristales con telurio presentan este comportamiento monótono aunque hay diferencias en la zona cercana a 90° . Por otro lado, Fe_{1-y}Se presenta dos profundos mínimos en $\theta_\rho \sim \pm 34^\circ$. Estos mínimos extras se encuentran en todas las muestras medidas

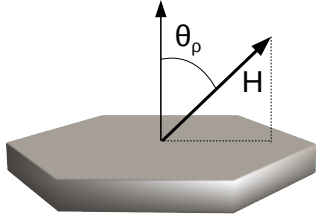


Figura 4.13: Definición del ángulo θ_ρ .

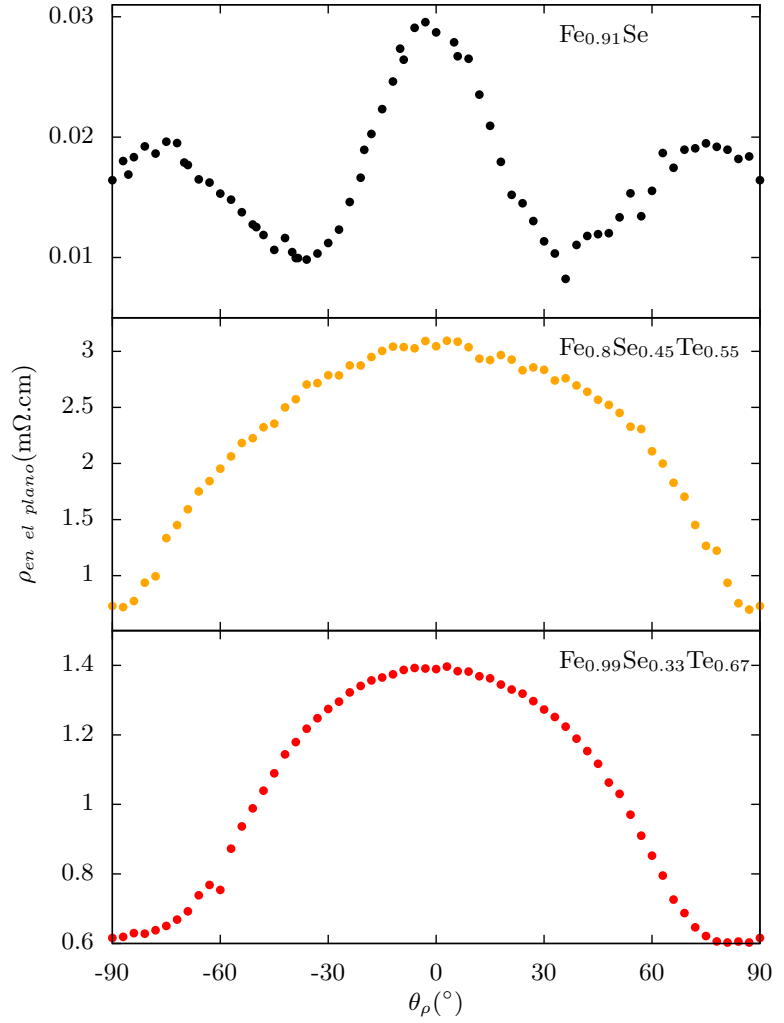


Figura 4.14: Dependencia angular de la resistividad para $\text{Fe}_{0.91}\text{Se}$, $\text{Fe}_{0.8}\text{Se}_{0.45}\text{Te}_{0.55}$ y $\text{Fe}_{0.99}\text{Se}_{0.33}\text{Te}_{0.67}$ con $\mu_0 H = 12$ T y $T = 6.70(3)$, $13.00(7)$ y $11.80(7)$ K, respectivamente.

para todos los campos y temperaturas por debajo de T_c . Además, estos ángulos son independientes de la dirección de la corriente en el plano del cristal, como se muestra en la sección 4.3.3. En la literatura se encuentran mediciones similares de dependencias angulares para FeSe[96].

El comportamiento anómalo en Fe_{1-y}Se puede ser intrínseco del material o estar relacionado con la dinámica de vórtices. Para distinguir entre estas dos posibilidades se va a estudiar el $\mu_0 H_{c2}$ y la T_c que son características intrínsecas del material que varían monótonamente con el ángulo entre 0° and 90° y solo dependen de la anisotropía del material[97]. La figura 4.15 muestra la dependencia en temperatura de la resistividad de $\text{Fe}_{0.9}\text{Se}$ para $\mu_0 H = 14$ T y $\theta_\rho = 0, 40$ y 90° . La temperatura crítica se muestra en el recuadro de la figura 4.15 y tiene un comportamiento monótono con el ángulo. Como T_c y $\mu_0 H_{c2}$ tienen la misma dependencia en θ_ρ , se puede concluir que la resistividad está comandada por la dinámica de vórtices. Además, la medición de $\theta_\rho = 40^\circ$ cruza la curva de $\theta_\rho = 90^\circ$ y la diferencia aumenta cuando disminuye la temperatura. Esto

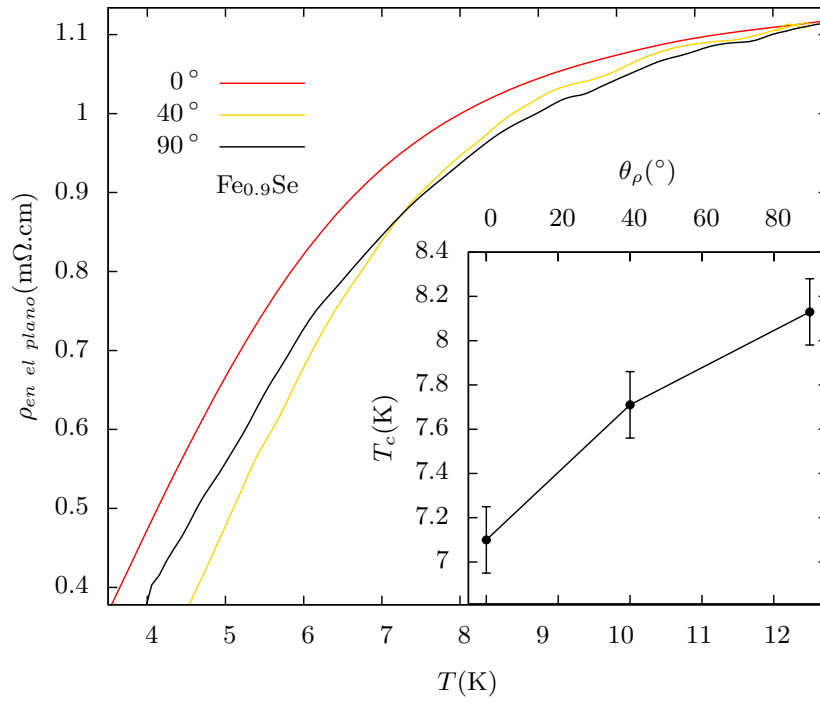


Figura 4.15: Resistividad en función de la temperatura para $\text{Fe}_{0.9}\text{Se}$ con $\mu_0 H = 14$ T para tres ángulos ($\theta_\rho = 0^\circ$, 40° and 90°). Recuadro: Temperatura crítica como función del ángulo, θ_ρ .

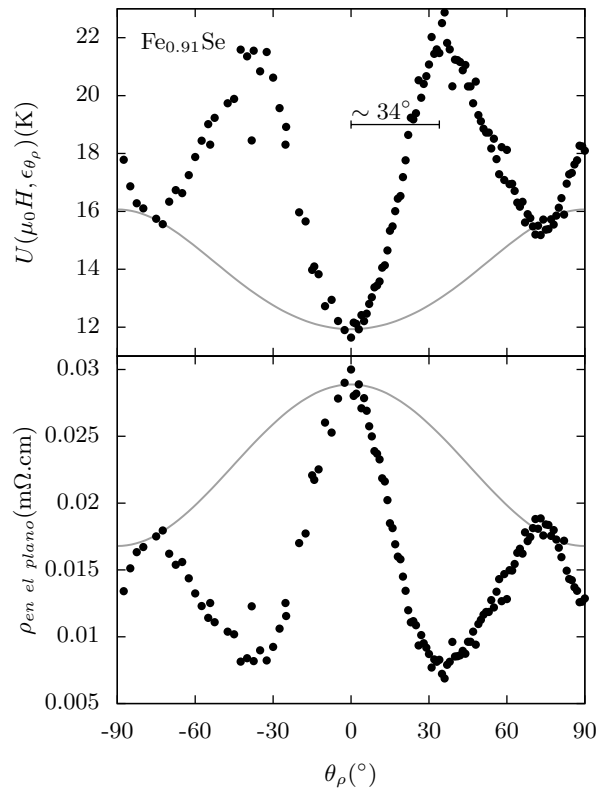


Figura 4.16: Dependencia angular de a) la energía de activación y de b) la resistividad para $\text{Fe}_{0.91}\text{Se}$ con $\mu_0 H = 16$ T y $T = 4.90(3)$ K. La línea continua representa el comportamiento esperado para un material anisotrópico con $\gamma = 1.20(5)$, con solo defectos puntuales.

es otro indicio de que está relacionado con el movimiento de vórtices. La movilidad de los vórtices decrece con la temperatura y por lo tanto, la presencia de defectos correlacionados tiene más influencia en la resistividad.

La figura 4.16 presenta la dependencia angular de la energía de activación de $\text{Fe}_{0.91}\text{Se}$ obtenida mediante la ley de Arrhenius, ver ecuación 4.3. La dependencia angular de este modelo está dada por, $\rho(\theta_\rho, \mu_0 H, T) = \rho(\mu_0 H \varepsilon_{\theta_\rho}, T)$, donde $\varepsilon_{\theta_\rho}^2 = \cos^2 \theta_\rho + \gamma^{-2} \sin^2 \theta_\rho$ [97]. Esto nos permite calcular la contribución de los defectos puntuales que se muestra en línea continua en la figura 4.16. Por otro lado, el exceso de energía de activación corresponde a una posible estructura de defectos correlacionados en $\theta_\rho \sim \pm 34^\circ$ que actúan como centros de anclaje. Los máximos en la energía de activación corresponden a mínimos en la resistividad. En los ángulos donde la resistividad tiene un mínimo, se necesita más energía para desanclar los vórtices y por lo tanto, hay un máximo en la energía de activación. Para entender esta contribución y la diferencia con muestras con telurio, nos vamos a enfocar en la estructura cristalina.

Como se vio en la sección 4.1, en los experimentos de difracción de RX se pueden identificar las familias $(00l)$ y $(l0l)$ para $\beta\text{-FeSe}$ y $(00l)$ para la fase espuria Fe_7Se_8 , ver figura 4.1. La presencia de la familia $(l0l)$ significa que hay parte de la fase tetragonal que no tiene el eje c perpendicular al plano del cristal. En la figura 4.17 se muestra la celda unidad de $\beta\text{-FeSe}$ y Fe_7Se_8 con todas las orientaciones identificadas

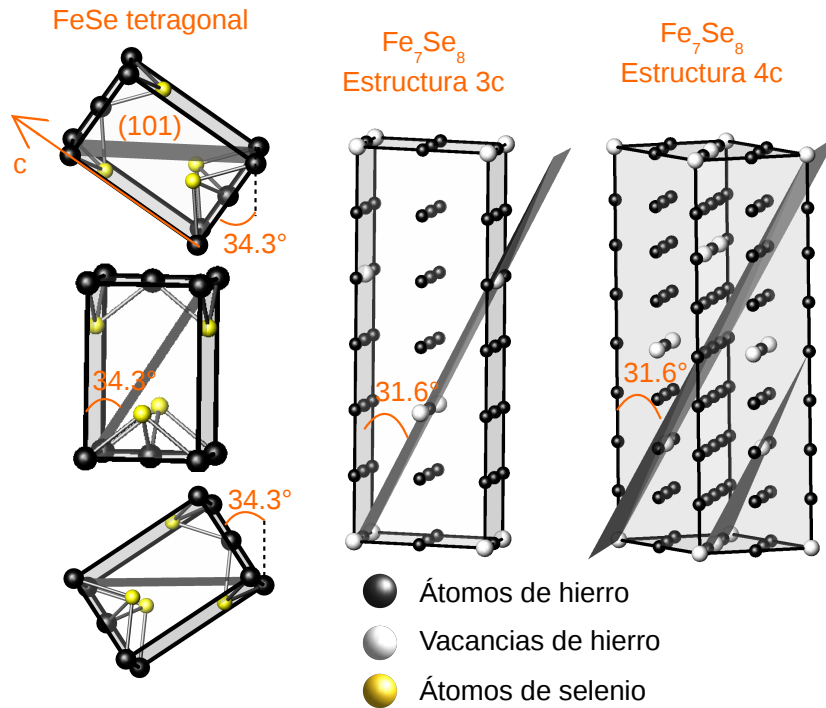


Figura 4.17: Celdas unidad de $\beta\text{-FeSe}$ y Fe_7Se_8 con las distintas orientaciones identificadas mediante difracción de RX. En Fe_7Se_8 se presentan las celdas con las superestructuras 3c y 4c, para más claridad solo se grafican los átomos de hierro en negro y las vacancias en color claro. Además se muestran planos densos en vacancias de hierro.

con difracción de RX. Además se señala un plano denso de vacancias para las estructuras $3c$ y $4c$ de Fe_7Se_8 . Tomando los parámetros de red de la celda unidad hexagonal $A=B=2a=7.23 \text{ \AA}$ y $C=3c=17.6 \text{ \AA}$ para la estructura $3c$ se obtiene que el plano denso de vacancias se encuentra a $\sim 31.6^\circ$ del eje c . El mismo ángulo se obtiene para la superestructura $4c$ tomando la red monoclinica con $A=\sqrt{3}B=12.53 \text{ \AA}$, $B=2a=7.23 \text{ \AA}$, $C=4c=23.5 \text{ \AA}$, $\alpha=89.8^\circ$, $\beta=89.4^\circ$ y $\gamma=90^\circ$ [98]. Los parámetros a y c corresponden a la celda hexagonal de estructura de NiAs, es decir, la estructura de Fe_7Se_8 sin tener en cuenta un orden de vacancias. Estos planos densos en vacancias pueden ser los candidatos de interfase con la red tetragonal. Por otro lado, el plano ab de la fase tetragonal se encuentra mayormente a $\sim 34.3^\circ$ de la normal al plano del cristal¹. Este plano podría ser la unión con la fase hexagonal, sin embargo, estos ángulos no son los mismos, por lo que va a haber tensiones en la interfaz. Para ver si estos planos se distorsionan levemente para unirse, se realizaron mediciones de difracción de RX para una configuración con $\chi=55.62^\circ$ ². En esta configuración se van a medir principalmente reflexiones correspondientes al eje c de la fase tetragonal. Los resultados se muestran en la figura 4.18, donde además se marcan las reflexiones observadas. En el caso de la fase hexagonal se colocan dos índices, uno correspondiente a la estructura $3c$ y el otro a la $4c$. En ambos casos los índices corresponden al plano denso de vacancias.

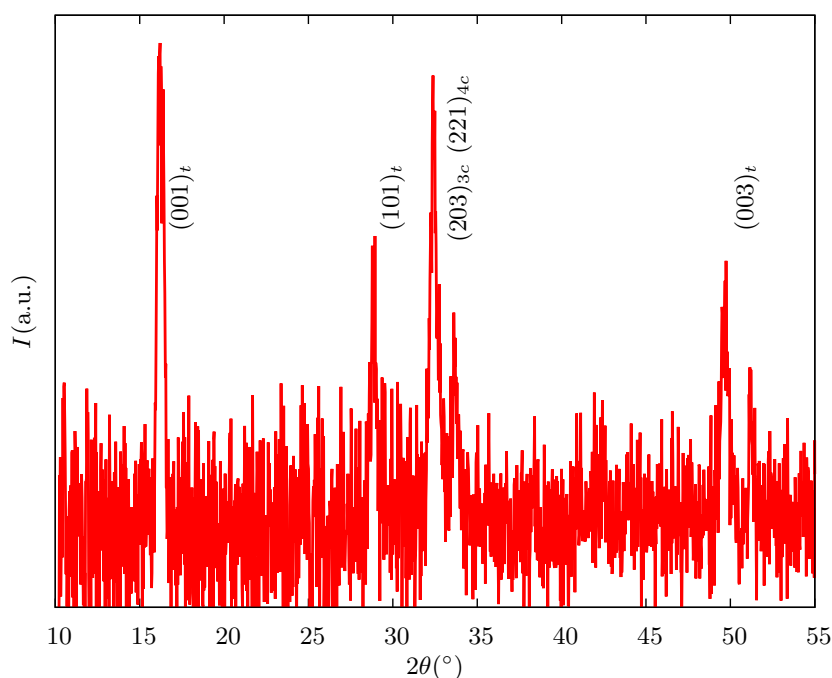


Figura 4.18: Difractograma de RX para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$ con $\chi=55.62^\circ$. Se muestran los índices de Miller para cada una de las reflexiones observadas con subíndices t , $3c$ o $4c$ para las fases tetragonal y hexagonal, respectivamente. En el caso de la fase hexagonal se hace referencia a la superestructura.

¹Utilizando los parámetros de red $a=3.78(3) \text{ \AA}$ y $c=5.51(3) \text{ \AA}$.

²La definición del ángulo χ se encuentra en el capítulo 3.2.1

Por otro lado, para la estructura tetragonal se observan principalmente dos reflexiones, una correspondiente al eje c y el otro, al plano (101) . El hecho de que para un mismo valor de χ se encuentren a los planos densos en vacancias de la fase hexagonal y las reflexiones $(00l)$ y $(l0l)$ de la fase tetragonal significa que tiene que haber tensiones en los materiales que permitan una leve distorsión del ángulo en el que se encuentran los planos. Por lo tanto, las reflexiones que aparecen en el difractograma son compatibles con que en $\theta_\rho \sim 34^\circ$ se esté dando la unión de las dos fases.

Al ver la familia $(l0l)$ paralela a la superficie del cristal no se tiene información sobre la dirección del eje c . Por lo tanto, se podría encontrar en cualquier dirección de un cono de ángulo interno de $\theta_\rho = 34(1)^\circ$. Esto puede explicar la presencia de dos mínimos en la resistividad cada uno a $\pm 34(1)^\circ$ de la normal al plano del cristal. Que la presencia de los mínimos sea casi independiente de la dirección de la corriente en el plano del cristal se estudia en detalle en la sección 4.3.3.

Finalmente, el orden de las vacancias en Fe_7Se_8 es esencial para que se formen planos de defectos correlacionados y por lo tanto, mínimos en la resistividad en función del ángulo. En el caso de las muestras con telurio, se diluye este orden de vacancias. Esto se puede observar en la magnetización, donde ya no se ve magnetismo asociado al orden de las vacancias. Por otro lado, en la difracción de RX la presencia de la reflexión (101) es menos intensa en comparación con la (001) . Todos estos indicios señalan que ya no está presente este plano a $\sim 34(1)^\circ$ por el que se unen las dos fases. Por lo tanto, las dependencias angulares de la resistividad ya no tienen esos mínimos marcados y son más parecidas a la de un material con defectos puntuales.

4.3.3 Independencia de la resistividad con la dirección de la corriente en Fe_{1-y}Se

Los defectos correlacionados observados en Fe_{1-y}Se son planares y la resistencia puede depender de la dirección de la corriente en el cristal. Esto quiere decir que la resistividad de la muestra va a ser distinta si los vórtices se mueven paralelos o perpendiculares al plano de defectos correlacionados. Para comenzar a estudiar cómo se ubican los defectos en la superficie del cristal se estudian las mediciones en dos muestras con diferentes direcciones de la corriente en el plano. Dada la forma hexagonal de los cristales las dos direcciones elegidas son a lo largo de la cara o de los vértices como se señala en la figura 4.19. En todos los casos las mediciones son a fuerza de Lorentz constante. Ambas muestras presentan mínimos extras en el mismo ángulo independientemente de la dirección de la corriente. Esto quiere decir que los defectos se ubican por lo menos en cuatro direcciones.

Para tener una idea más completa de cómo se anclan los vórtices en el plano se estudió la configuración del campo magnético rotando en el plano del cristal y la cor-

riente fuera del plano. En esta configuración, los vórtices siempre se mueven en el plano del cristal. La figura 4.20 muestra la resistividad en función del ángulo, φ_ρ ,

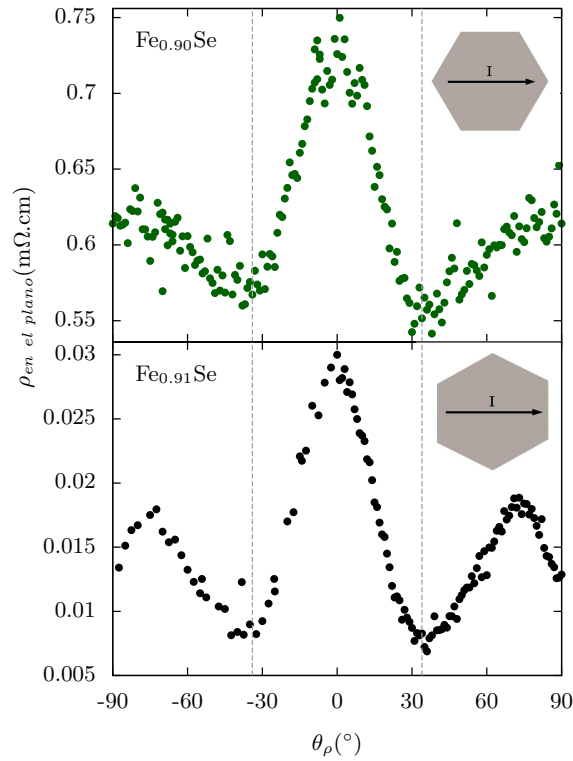


Figura 4.19: Dependencia angular de la resistividad para dos cristales de Fe_{1-y}Se . Con líneas de puntos se marcan los ángulos $\theta_\rho = \pm 34^\circ$. Recuadro: Dirección de la corriente respecto del plano del cristal hexagonal.

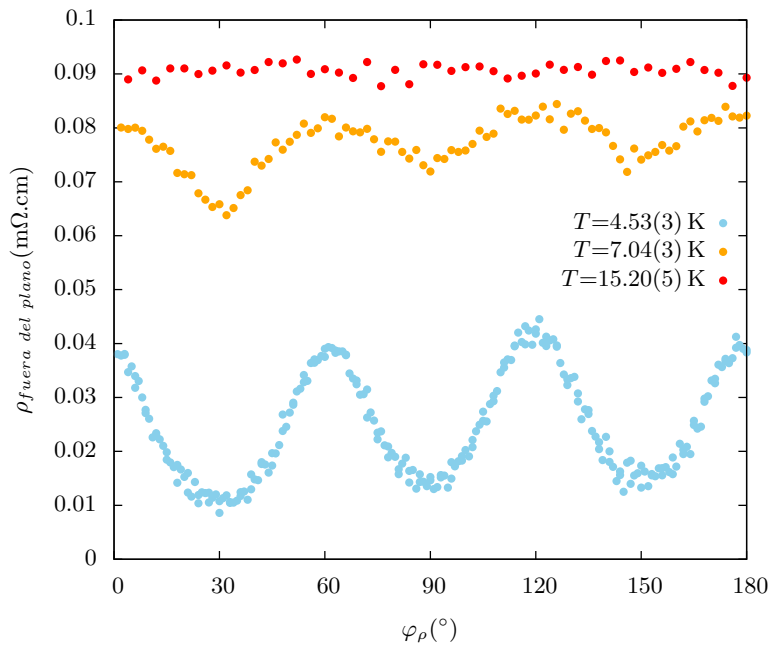


Figura 4.20: Resistividad fuera del plano en función del ángulo φ_ρ entre un lado del cristal y el campo magnético.

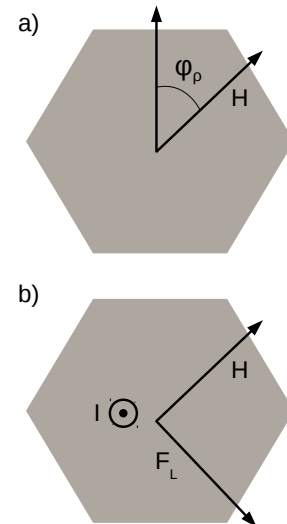


Figura 4.21: a) Definición del ángulo φ_ρ . b) Esquema de la dirección de la corriente, del campo magnético y de la fuerza de Lorentz, F_L .

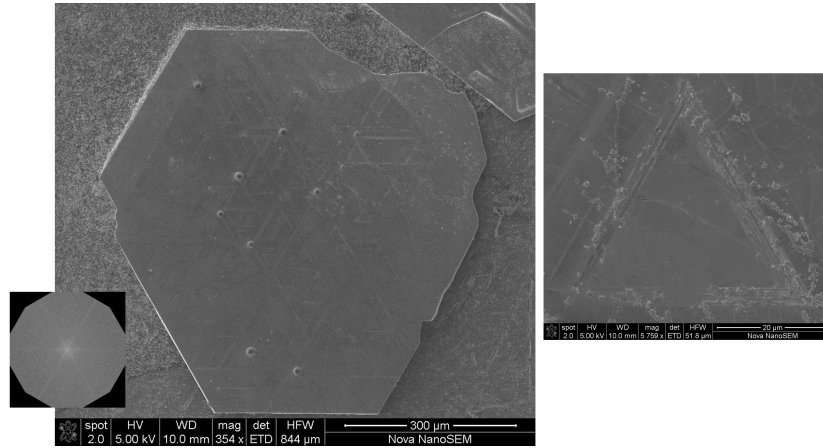


Figura 4.22: Foto obtenida con el microscopio electrónico de barrido. Se muestran diferentes ampliaciones de la superficie de un cristal de Fe_{1-y}Se . *Recuadro:* Transformada de Fourier de la imagen.

con un campo magnético aplicado de $\mu_0 H = 16 \text{ T}$. La definición de φ_ρ se muestra en la figura 4.21. En este caso se observan mínimos pronunciados cada 60° . Sin embargo, en un material isotrópico en el plano con defectos puntuales, solo se debería ver una constante en función de φ_ρ , ya que las mediciones son a fuerza de Lorentz constante. Por otro lado, los mínimos cada $\Delta\varphi_\rho = 60^\circ$ pueden estar relacionados con la estructura de defectos correlacionados o con barreras de superficie. Cuando los vórtices se acercan al borde de la muestra se enfrentan a perfiles diferentes si $\varphi_\rho = 0$ o 30° . En el caso de $\varphi_\rho = 30^\circ$ tiene una mayor barrera de superficie ya que el borde de la muestra es plano en vez de terminar en ángulo. Por lo tanto, se espera que la barrera de superficie inhiba el movimiento de los vórtices presentando un mínimo en la resistividad como se observa en la figura 4.20. Por otro lado, los defectos pueden estar relacionados con lo que se observa en las imágenes de los cristales de Fe_{1-y}Se tomadas con el SEM, ver figura 4.22. En la superficie de las muestras se observan líneas paralelas a las caras del hexágono. Esto también se ve en las seis líneas de la transformada de Fourier que se muestra en el recuadro de la figura 4.22. Estas líneas pueden estar indicando la unión entre las fases tetragonal y hexagonal, es decir, pueden ser defectos correlacionados. Además, cada vez que el campo es paralelo a alguno de estos defectos se observa un mínimo en la resistividad con la corriente fuera del plano.

Finalmente, para terminar de identificar si estas líneas son las uniones entre las fases tetragonal y hexagonal, se realizaron mediciones de difracción de RX. En la figura 4.23 se muestra un barrido ϕ para $\chi = 36.38^\circ$ y $2\theta = 48.26^\circ$, es decir el plano (200) de la fase tetragonal. Los detalles sobre este tipo de medición se presentan en el capítulo 3.2.1. Por otro lado, la definición del ángulo ϕ es la misma que la del ángulo φ_ρ que

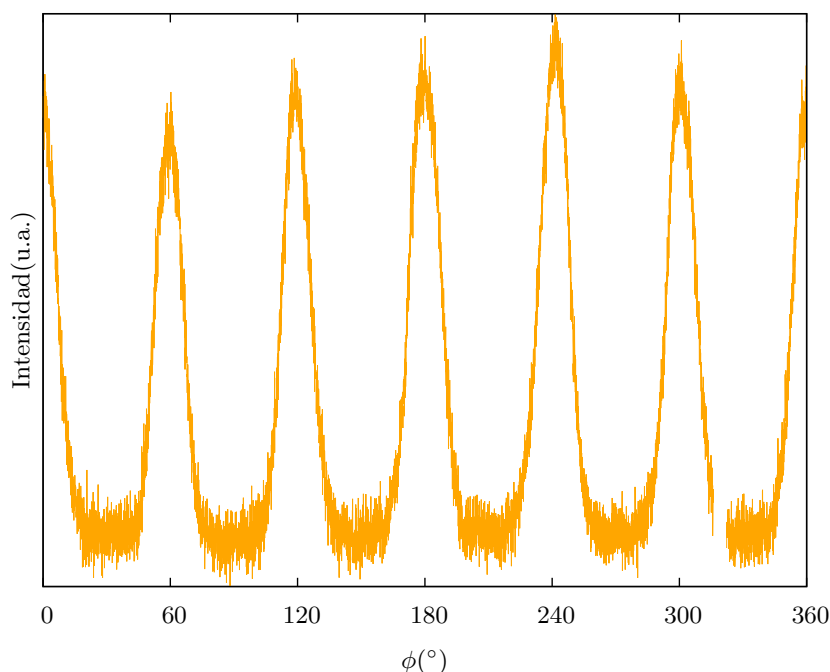


Figura 4.23: Barrido ϕ para $\chi=36.38^\circ$ y $2\theta=48.26^\circ$. Este ángulo corresponde al plano (200) de la fase tetragonal.

se presentó en la figura 4.22. El barrido ϕ muestra una estructura de seis máximos bien pronunciados y extendidos angularmente. Sin embargo, solo se espera un máximo para una estructura tetragonal. Esto significa que en el plano las fases tetragonal y hexagonal se unen en seis diferentes direcciones separadas 60° entre si. Estos ángulos difieren en 90° con las líneas observadas en las imágenes tomadas con el SEM. Lo cual es de esperar debido a que en el experimento de RX el plano a observar tiene que estar perpendicular al plano de incidencia del haz. Por lo tanto, cada vez que el campo magnético está en la dirección de los defectos se observa un mínimo en la resistividad, lo cual es compatible con vórtices anclándose en defectos correlacionados.

Ahora estamos en condiciones de volver a ver la independencia de la dirección de la corriente en los mínimos a $\theta_p \sim \pm 34^\circ$ que se observó en la resistividad en la figura 4.19. Si bien los defectos se encuentran en 6 direcciones diferentes en el plano, tienen una gran dispersión angular. Por lo tanto, es muy probable que siempre nos encontremos con un defecto correlacionado, salvo que la corriente se encuentre perfectamente alineada angularmente entre dos defectos correlacionados.

4.4 Conclusión

La caracterización estructural de los cristales de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ muestra que, además de la fase tetragonal y superconductora, hay una fase espuria hexagonal con vacancias de hierro. Esta fase extra se debe al proceso de crecimiento de los cristales y tiene importantes consecuencias en el estado superconductor.

El estado normal de $\text{Fe}_{1-y}\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x$ tiene características similares a las muestras tetragonales sin mezclas de fases. Esto se puede deber al tamaño de los dominios y a la resistividad de cada una de las fases presentes en el material. Por otro lado, el estado superconductor muestra un comportamiento de vórtices térmicamente activados. En el caso de Fe_{1-y}Se hay evidencia clara del anclaje de vórtices por defectos correlacionados en ángulos bien definidos. Estos defectos se deben a la unión de la fase tetragonal con un plano denso de vacancias de la fase hexagonal. Un escenario muy diferente se observa en muestras con telurio. Este cambio se lo relaciona con el magnetismo de la fase espuria. El cual está dado por el orden en las vacancias de hierro del material. Al reemplazar selenio por telurio, el magnetismo se diluye rápidamente. Por lo tanto, no hay una clara unión entre ambas fases ya que no hay un plano denso de vacancias. Esto se refleja en que en las dependencias angulares no hay ningún ángulo donde se incremente el anclaje de vórtices por defectos correlacionados.

Capítulo 5

Comparación de Fe_{1-y}Se con $\beta\text{-FeSe}$

En este capítulo se comparan las propiedades de las muestras de Fe_{1-y}Se del capítulo anterior que presentaban mezcla de fases con cristales que solo tienen la fase tetragonal $\beta\text{-FeSe}$. Esto nos va a permitir distinguir las características presentadas por las muestras con mezcla de fases de los comportamientos propios de $\beta\text{-FeSe}$.

La principal variable que permite obtener cristales con o sin mezcla de fases es la temperatura de crecimiento. Por un lado, los cristales de $\beta\text{-FeSe}$ se crecieron con el método de transporte gaseoso utilizando un flujo de AlCl_3/KCl . La temperatura máxima utilizada fue de 395°C , es decir, los cristales se crecen directamente en la fase de $\beta\text{-FeSe}$. Por otro lado, en las muestras con mezcla de fases se utilizó una temperatura máxima de 850°C y un flujo de NaCl/KCl . Al enfriar estos cristales, atraviesan transiciones estructurales, lo que facilita la formación de varias fases con composiciones muy cercanas. La diferencia de sales utilizadas se debe a la temperatura a la que se funde cada una. En el capítulo 3 se dan más detalles sobre el crecimiento de ambos tipos de cristales.

5.1 Caracterización estructural de $\beta\text{-FeSe}$

Como primer paso en la comparación se caracterizan estructuralmente los cristales de $\beta\text{-FeSe}$. La estructura de las muestras con mezcla de fases se presentó en el capítulo 4. La composición promedio de los cristales de $\beta\text{-FeSe}$ obtenido mediante EDS es $\text{Fe}_{0.98}\text{Se}$. En la figura 5.1 se muestra una foto de un cristal típico, estos tienen cuatro u ocho lados, correspondientes al eje a y a la dirección $[110]$. Como es de esperar de su estructura cristalina compuesta por planos de FeSe , las muestras son muy fáciles de decapar.

En las figuras 5.2 y 5.3 se muestran los difractogramas para el plano del cristal perpendicular ($\chi=0^\circ$, $\phi=0^\circ$) y paralelo ($\chi=90^\circ$, $\phi=0^\circ$) al plano de incidencia de los RX. Solo se distinguen reflexiones correspondientes a las familias de planos $(00l)$ y

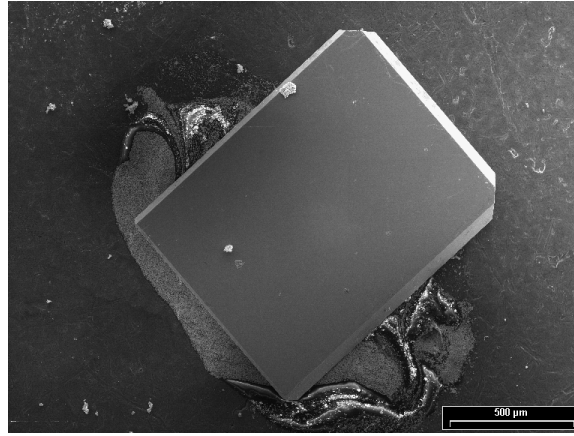


Figura 5.1: Foto típica de un cristal de $\beta\text{-FeSe}$ obtenida en el SEM.

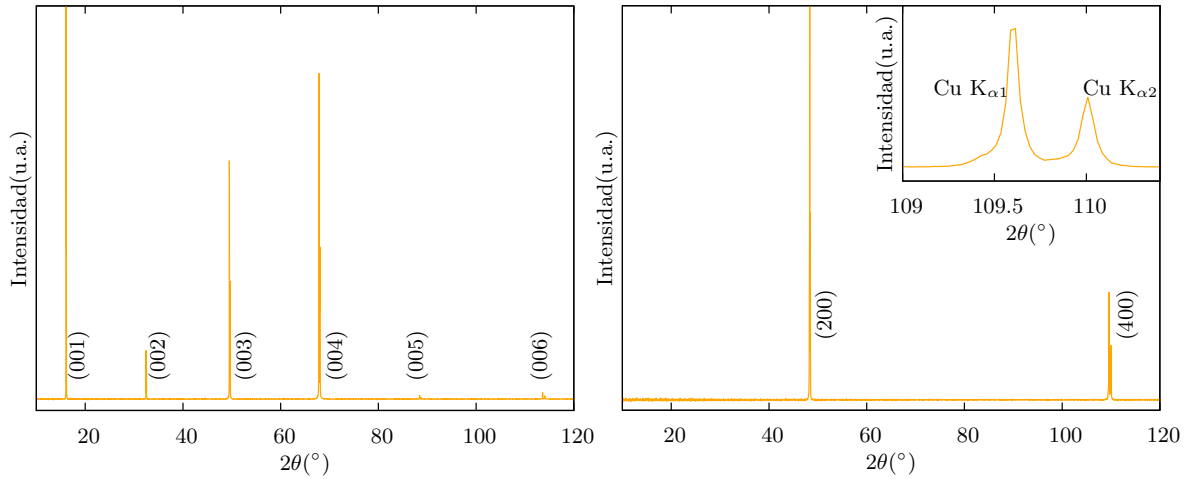


Figura 5.2: Difractograma de rayos X para $\beta\text{-FeSe}$ con $\chi=0^\circ$, $\phi=0^\circ$. (hkl) indican los índices de Miller de la fase tetragonal.

Figura 5.3: Difractograma de rayos X para $\beta\text{-FeSe}$ con $\chi=90^\circ$, $\phi=0^\circ$. (hkl) indican los índices de Miller de la fase tetragonal. *Recuadro:* Ampliación de la zona cercana a la reflexión (400), se indican las líneas correspondientes a $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu.

($l00$) de la fase β del FeSe en las figuras 5.2 y 5.3, respectivamente. El plano del cristal corresponde al plano ab de la estructura cristalina y debido a que los picos son angostos se alcanzan a distinguir las reflexiones correspondientes a las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu, como se muestra en el recuadro de la figura 5.3. Del análisis de los difractogramas se obtienen los parámetros de red, $c=5.52(1) \text{ \AA}$ y $a=3.77(1) \text{ \AA}$, a temperatura ambiente como se explica en el capítulo 3.2.1.

La curva de hamacado para $2\theta=16.1^\circ$ se muestra en la la figura 5.4. Tiene un ancho a mitad de altura (FWHM) de 0.1° , lo cual muestra la buena orientación de los planos en el cristal. Para ver que no hay dispersión del eje a en el plano del cristal se realizó un barrido ϕ , como se muestra en la figura 5.5 con $2\theta=28.61^\circ$ y $\chi=55.58^\circ$, es decir en el plano (101). Solo se observan cuatro reflexiones separadas 90° con un

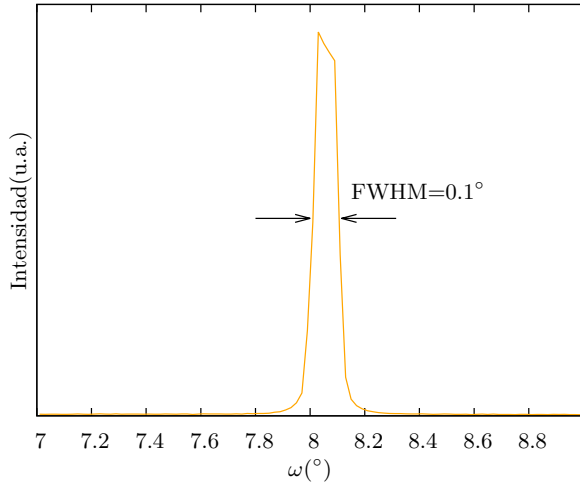


Figura 5.4: Curva de hamacado para el plano (001), es decir $2\theta=16.1^\circ$, $\chi=0^\circ$ y $\phi=0^\circ$.

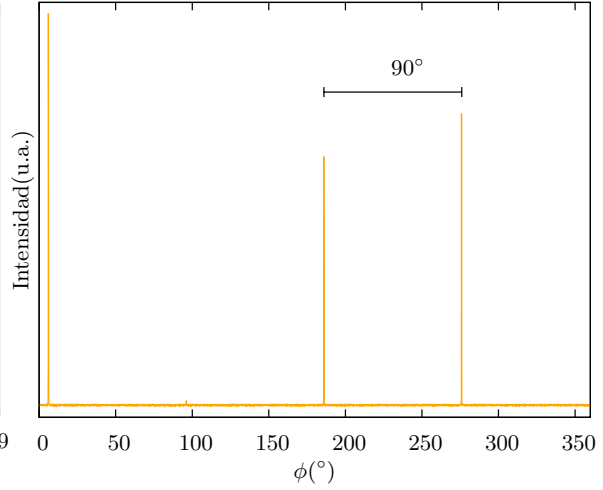


Figura 5.5: Barrido ϕ para $2\theta=28.61^\circ$ y $\chi=55.58^\circ$, es decir el plano (101).

FWHM de 0.12° . Lo cual está en buen acuerdo con una red tetragonal sin dispersión angular de los ejes. La baja intensidad de la reflexión cercana a $\phi=100^\circ$ se puede deber a alguna sombra sobre el haz incidente o el refractado. Por otro lado, en las muestras de Fe_{1-y}Se se presentó un barrido ϕ para el plano (200) en la figura 4.23. En este caso, se observaban seis máximos con un ancho a mitad de altura de $\sim 15^\circ$. Lo cual estaba relacionado con la unión entre las fases tetragonal y hexagonal.

Para estudiar la estructura cristalina en función de la temperatura se realizaron mediciones de difracción de neutrones¹. En especial se quiere obtener información a cerca de la transición estructural de tetragonal a ortorrómbica en $T \sim 90 \text{ K}$ [99]. Para realizar este tipo de mediciones se utilizó β -FeSe policristalino. El detalle del crecimiento del material y de los ajustes para obtener los parámetros de red se describen en el capítulo 3. Por otro lado, la comparación con los parámetros de red de Fe_{1-y}Se se estudia en la sección 5.3.1. El difractograma de alta resolución para β -FeSe, por encima y por debajo de la transición estructural se muestra en la figura 5.6. Los índices de Miller correspondientes a las fases tetragonal y ortorrómbica se muestran entre paréntesis con subíndices t y o , respectivamente. En el recuadro de la figura se muestra la celda unidad utilizada para cada fase. La celda ortorrómbica está rotada 45° respecto de la tetragonal. Por otro lado, se observa un cambio en la posición de todos los picos de difracción. Esto se debe al cambio en el parámetro de red por la dilatación del material al aumentar la temperatura. Además, se observa un ensanchamiento de las reflexiones correspondientes a los índices $(220)_t$ y $(221)_t$ en el caso de 2 K respecto de la medición a 250 K . Esto está directamente relacionado con el desdoblamiento del parámetro de red en la fase ortorrómbica, $a \neq b$. Por otro lado, la reflexión $(203)_t$ no se ve que se haya desdoblado, esto se entiende porque en la base ortorrómbica este plano es el $(223)_o$.

¹Los experimentos de neutrones se realizaron en dos clases de instrumentos, G4.1 con $\lambda=2.426 \text{ \AA}$ y en el de alta resolución 3T2 con $\lambda=1.960 \text{ \AA}$.

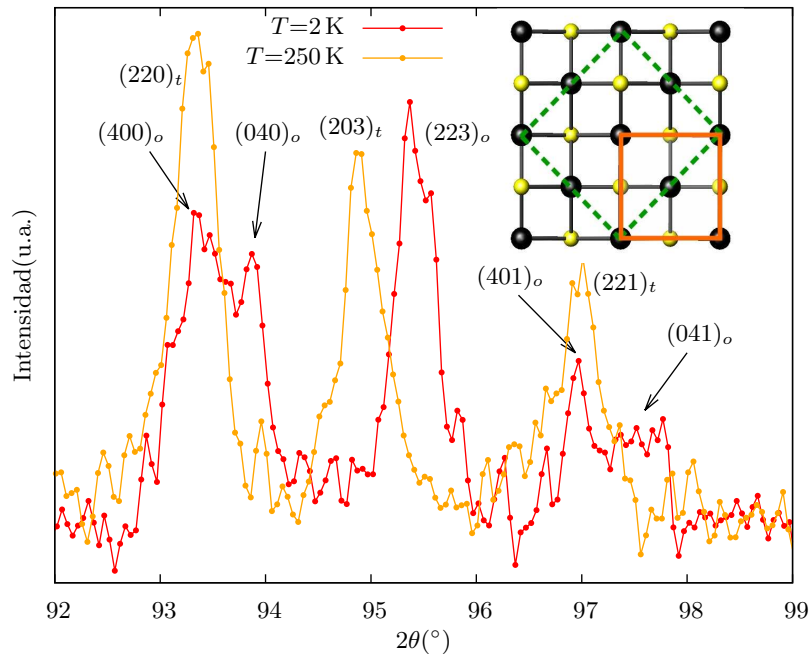


Figura 5.6: Difractograma de neutrones de alta resolución para un policristal de $\beta\text{-FeSe}$ para $T=250$ y 2 K . Entre paréntesis se indican los índices de Miller correspondientes a la estructura tetragonal, t , y ortorrómbica, o . *Recuadro:* Proyección sobre el plano de la celda unidad de la fase tetragonal en línea continua y de la que se va a tomar para realizar los ajustes en la fase ortorrómbica, en línea de puntos.

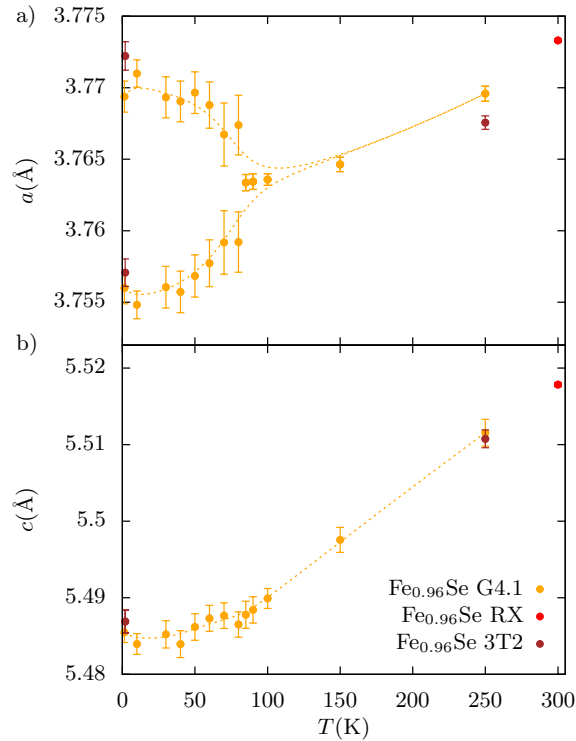


Figura 5.7: a) Ejes a y b en función de la temperatura. En la fase ortorrómbica, a y b están divididos por $\sqrt{2}$, dado que la celda unidad está rotada 45° respecto de la red tetragonal. b) Eje c en función de la temperatura. La línea punteada es una guía para el ojo.

El cual tiene en cuenta a la diagonal de la base de la celda ortorrómbica, en vez de solo a un lado como en los casos anteriores.

Los parámetros de red en función de la temperatura obtenidos de los ajustes de los difractogramas se muestran en la figura 5.7. En la fase ortorrómbica, a y b están divididos por $\sqrt{2}$, dado que la celda unidad está rotada 45° respecto de la celda tetragonal. Hay un buen acuerdo entre las mediciones del policristal en difracción de RX y difracción de neutrones. Los parámetros de red disminuyen con temperatura y en $T \sim 90$ K hay una transición de fases de tetragonal $P4/nmm$ a ortorrómbica $Cmma$, lo que produce un desdoblamiento de los eje a y b , mientras que en el eje c no se observa ninguna anomalía en la transición.

5.2 Magnetización en muestras con mezcla de fases y en β -FeSe

En la figura 5.8a) se muestra la magnetización en función de la temperatura para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$ (Fe_{1-y}Se) y $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ (β -FeSe) con un campo magnético aplicado de 0.1 T perpendicular al plano del cristal. Se observan comportamientos muy diferentes en ambos cristales. Como ya se vio en el capítulo anterior, el máximo observado en $T \sim 150$ K en el cristal de Fe_{1-y}Se está relacionado con un cambio en la orientación de los espines de la fase espuria Fe_7Se_8 . Por el contrario, en el cristal de β -FeSe no se ve ningún

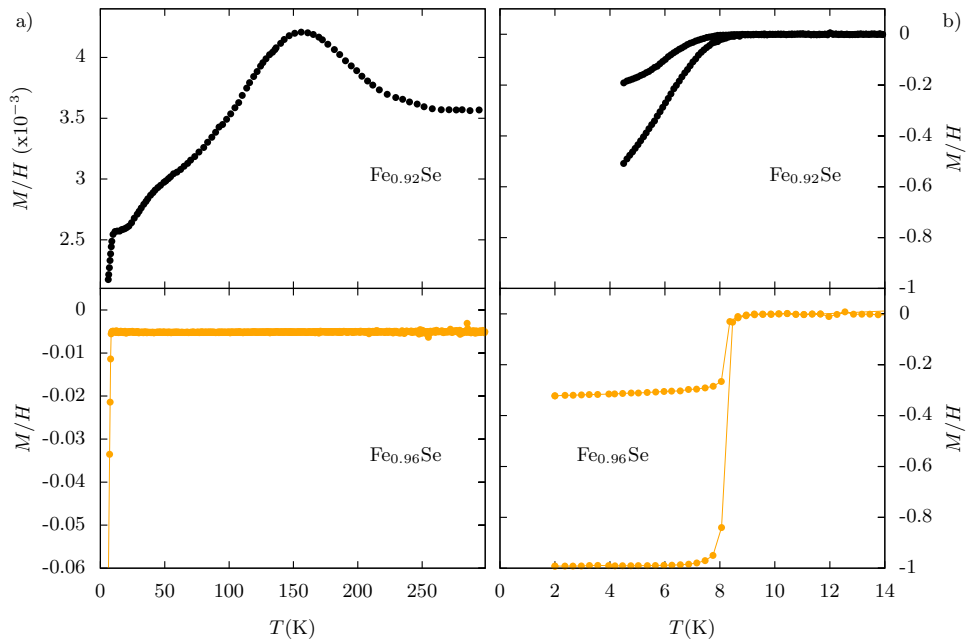


Figura 5.8: Magnetización en función de la temperatura para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$ y para $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ con un campo magnético aplicado perpendicular al plano del cristal de a) $\mu_0 H = 0.1$ T y b) $\mu_0 H = 1$ mT. En todos los casos se tuvo en cuenta al factor demagnetizante.

cambio en la magnetización en función de la temperatura por encima de la transición superconductor. Esto sugiere, como ya se vio en la caracterización estructural, que no hay fases espurias presentes en $\beta\text{-FeSe}$. Por otro lado, en ninguno de los dos cristales se observa un cambio de la magnetización en la transición estructural, $T \sim 90\text{ K}$. Sin embargo, puede haber fluctuaciones magnéticas de corto alcance por debajo de esta temperatura como observan en la literatura[56]. Finalmente, la figura 5.8b) muestra que a bajas temperaturas hay una caída en la magnetización debido a la transición superconductor, para los procesos FC y ZFC y un campo magnético de 1 mT perpendicular al plano del cristal. La temperatura de transición es $T \sim 7\text{ K}$ para Fe_{1-y}Se y $T \sim 8.8\text{ K}$ para $\beta\text{-FeSe}$. M/H en el caso de $\beta\text{-FeSe}$ a bajas temperaturas toma valores próximos a -1, lo que indica que el volumen superconductor es cercano al 100%.

5.3 Propiedades de transporte

La figura 5.9a) muestra la dependencia en temperatura de la resistividad en el plano en el estado normal para cristales típicos de $\beta\text{-FeSe}$ ($\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$) y Fe_{1-y}Se ($\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$). Se utilizó un campo magnético perpendicular al plano de la muestra de $\mu_0 H = 0$ y 16 T. Ambos cristales presentan características similares. Tienen un comportamiento metálico por debajo de temperatura ambiente y en $T \sim 90\text{ K}$ hay un cambio de pendiente debido a la transición estructural de tetragonal a ortorrómbica. Por debajo de 90 K, la resistividad con campo magnético aplicado en $\beta\text{-FeSe}$ es mayor que la de campo nulo, es decir,

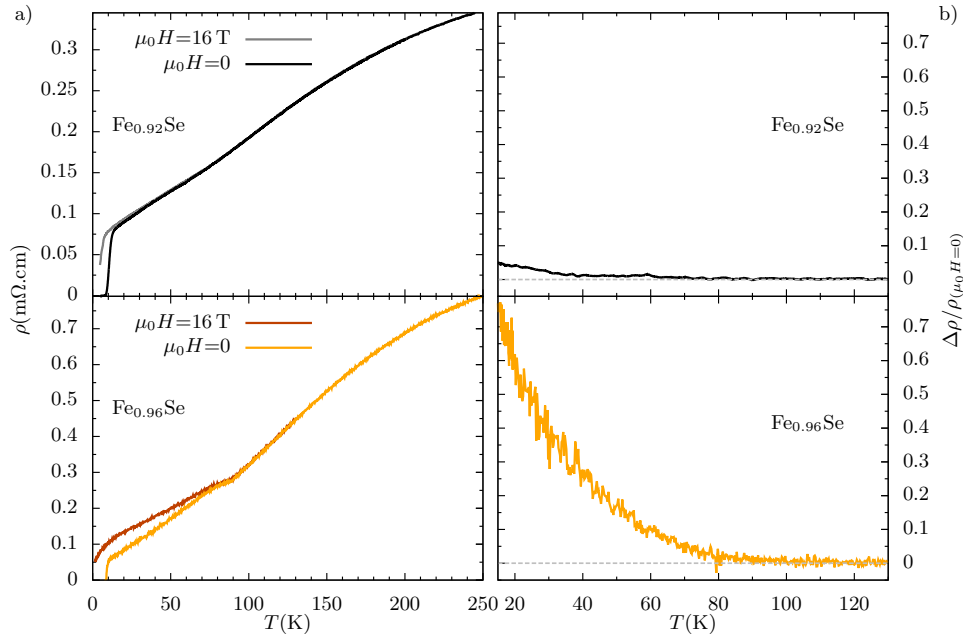


Figura 5.9: a) Resistividad en función de la temperatura para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$ y $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ con campo magnético aplicado perpendicular al plano del cristal de $\mu_0 H = 0$ y 16 T. b) Magnetoresistencia, $\frac{\Delta\rho}{\rho(\mu_0 H=0)} = \frac{\rho(\mu_0 H) - \rho(\mu_0 H=0)}{\rho(\mu_0 H=0)}$, en función de la temperatura para los cristales de a).

presenta magnetorresistencia, $\Delta\rho/\rho$, positiva. Mientras que en el caso de Fe_{1-y}Se la diferencia entre las mediciones con y sin campo magnético aplicado es casi nula. En la figura 5.9b) se presenta la magnetorresistencia para $\mu_0 H = 16$ T en función de la temperatura para ambas muestras. En Fe_{1-y}Se , el campo magnético no está perpendicular al eje c como en el caso de $\beta\text{-FeSe}$, sino que se encuentra en varias direcciones, como se vio en el capítulo anterior. Por otro lado, la magnetorresistencia depende del ángulo entre el campo magnético y el eje c , como se va a mostrar en el capítulo 6. Esta mezcla de direcciones puede hacer que la magnetorresistencia no presente su máximo valor como en el caso de $\beta\text{-FeSe}$. Además, la magnetorresistencia es muy dependiente de las impurezas en los cristales. Para caracterizarlos se utilizó el parámetro RRR (*Residual Resistivity Ratio*), definido como $R(270\text{ K})/R(10\text{ K})$. Mientras que las muestras de Fe_{1-y}Se tienen un $\text{RRR} \sim 4.7$, se obtiene que $\text{RRR} \sim 14.8$ para $\beta\text{-FeSe}$. Por otro lado, en la literatura se observan cristales con una magnetorresistencia todavía mayor y $\text{RRR} > 40$ [21]. Por lo tanto, dada la sensibilidad a las impurezas de los cristales, la magnetorresistencia tiene que estar relacionada con la estructura electrónica del material. El origen de la magnetorresistencia se estudia en detalle en el capítulo 6. Sobre la diferencia entre los valores de resistividad de la figura 5.9 entre ambos cristales es difícil llegar a una conclusión dada la gran incerteza que hay en la definición de los parámetros geométricos.

En la figura 5.10 se compara la transición superconductora sin campo magnético

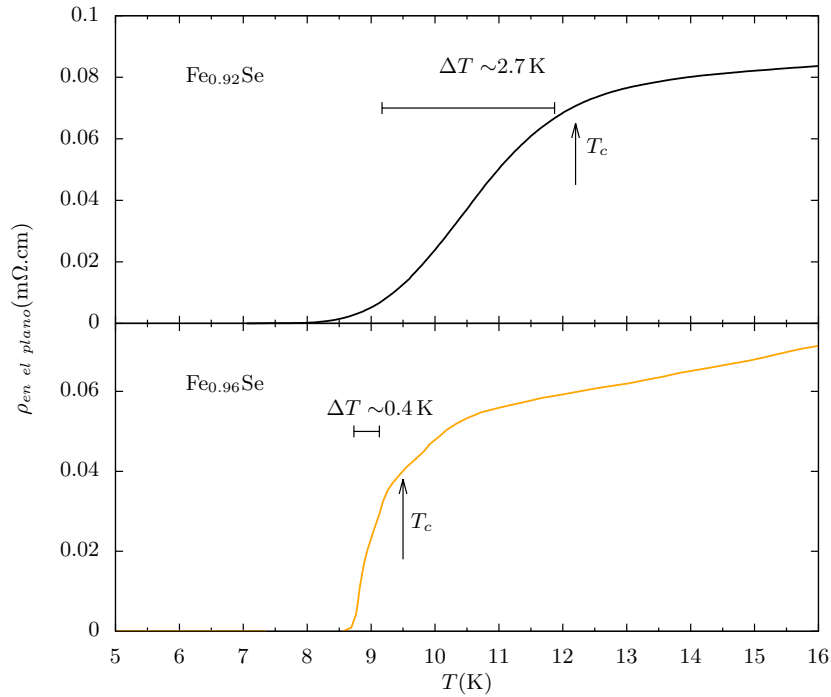


Figura 5.10: Resistividad en función de la temperatura para $\text{Fe}_{0.92}\text{Se}$ y $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$. Se indica la temperatura y el ancho de la transición superconductora.

aplicado en ambas muestras. Hay principalmente dos diferencias. Una es el ancho de transición, definido como el ancho a mitad de altura en la derivada de la resistividad respecto de la temperatura. El cristal de $\beta\text{-FeSe}$ presenta un ancho de $\Delta T \sim 0.4\text{ K}$, mientras que en la muestra de Fe_{1-y}Se , $\Delta T \sim 2.7\text{ K}$. Esta importante diferencia en ΔT puede estar dada por inhomogeneidades dentro del cristal de Fe_{1-y}Se , lo que daría una dispersión de las temperaturas críticas superconductoras. La otra diferencia es la temperatura crítica superconductora, definida como el *onset* de la transición, a $\mu_0 H = 0$. Para las muestras de Fe_{1-y}Se y $\beta\text{-FeSe}$ se obtiene $T_c = 12.2(2)$ y $9.5(1)\text{ K}$, respectivamente. Lo cual es una importante diferencia, ya que el cristal con menor contenido de hierro y coexistencia de fases tiene una mayor T_c . Esta diferencia se puede deber a las tensiones ejercidas en la interfase entre $\beta\text{-FeSe}$ y Fe_7Se_8 de las muestras de Fe_{1-y}Se , como se estudia en la siguiente sección.

5.3.1 Difracción de neutrones

Mediciones de la estructura cristalina con difracción de neutrones en policristales con las mismas características que los cristales de $\beta\text{-FeSe}$ y Fe_{1-y}Se , se presentan en la

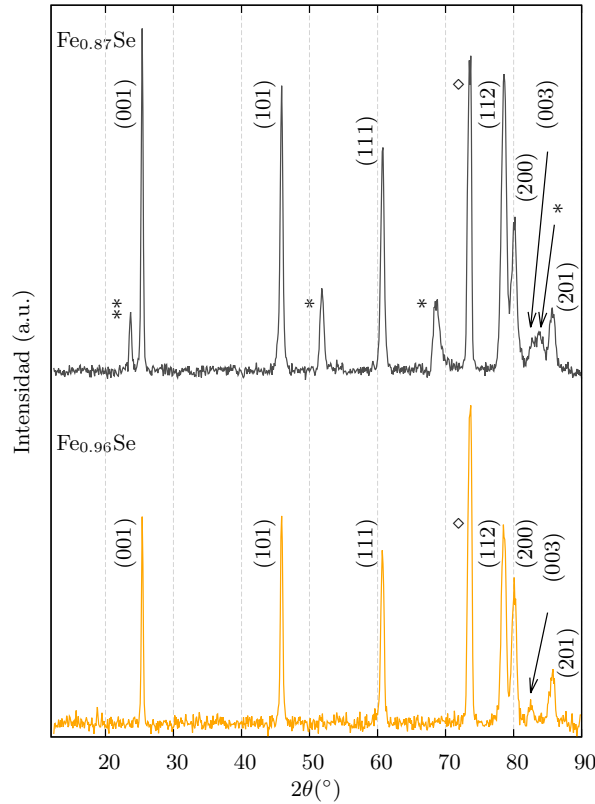


Figura 5.11: Difracción de neutrones para $\beta\text{-FeSe}$ y Fe_{1-y}Se , utilizando el instrumento G4.1 con $\lambda = 2.426\text{ \AA}$ y $T = 250\text{ K}$. Entre paréntesis se indica los índices de Miller de los planos de la fase tetragonal, con *, los planos de la fase hexagonal, con **, la reflexión correspondiente a la contribución magnética de Fe_7Se_8 y con ◇, una reflexión espuria que no se observa en mediciones de difracción de RX.

figura 5.11 para $T=250$ K. Entre paréntesis se indican los índices de Miller de los planos de la fase tetragonal, con *, los planos de la fase hexagonal y con **, la reflexión correspondiente a la contribución magnética de Fe_7Se_8 . La reflexión con \diamond no se observa en mediciones de difracción de RX, por lo que puede ser hierro metálico, ya que es fluorescente² a la longitud de onda emitida por el cobre.

Lo primero a considerar es si la mezcla de fases genera un cambio en el parámetro de red de la muestra. Si este cambio se asemeja a una presión hidrostática, dada la sensibilidad de FeSe a la presión, esto se reflejaría en un aumento de la temperatura crítica superconductora para Fe_{1-y}Se respecto de las muestras de $\beta\text{-FeSe}$. En la figura 5.12 se muestran los parámetros de red a , b y c en función de la temperatura para un policristal de $\beta\text{-FeSe}$ y uno de Fe_{1-y}Se . La diferencia entre los parámetros de red de ambas fases es solo aproximadamente del orden del 0.12% y es constante en temperatura. Por otro lado, comparamos los valores de a y b con mediciones de la literatura del parámetro de red con y sin presión aplicada[100]. En el caso de presión atmosférica, los resultados de la literatura están en buen acuerdo con nuestras mediciones. También

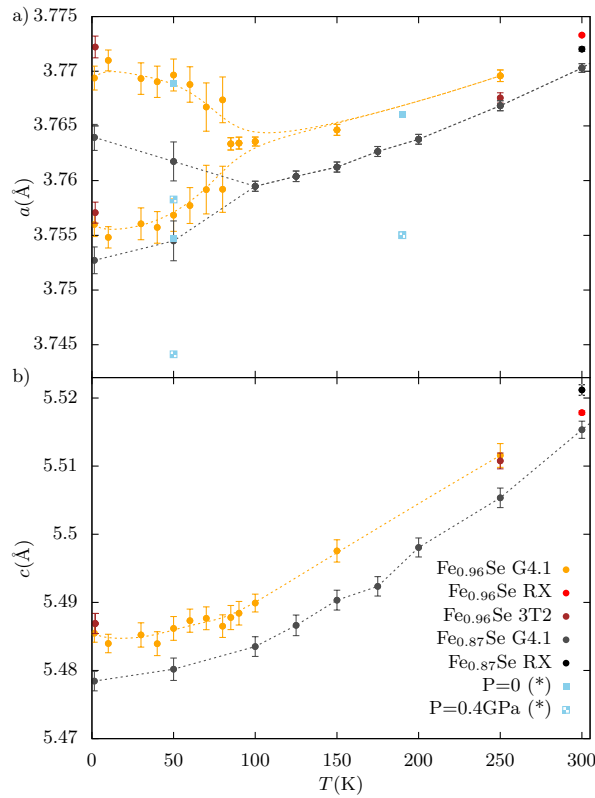


Figura 5.12: a) Ejes a y b en función de la temperatura para $\beta\text{-FeSe}$ y Fe_{1-y}Se obtenidos con mediciones de difracción de RX y neutrones. Se indica con (*) los datos tomados de la literatura[100]. En la fase ortorrómbica, a y b están divididos por $\sqrt{2}$, dado que la celda unidad está rotada 45° respecto de la red tetragonal. b) Eje c en función de la temperatura. La línea punteada es una guía para el ojo.

²Un elemento fluorescente absorbe la radiación y la emite con otras longitudes de onda contribuyendo al fondo de la medición.

se incluyen los resultados con una presión hidrostática de 0.4 GPa, la cual corresponde al incremento observado en T_c entre ambos cristales en las mediciones de resistividad. Los valores de a y b con presión se encuentran del orden del 0.3% por debajo de los parámetros de red de $\beta\text{-FeSe}$. Por lo tanto, se descarta que el incremento de T_c observado en las muestras con mezcla de fases se deba a una presión del tipo hidrostática originada por la fase espuria. Este resultado era de esperar ya que en mediciones de bulto, como la magnetización, no se ve un incremento de T_c en Fe_{1-y}Se . Por lo tanto, si hay algún efecto de presión, este tiene que ser local, para que se puedan formar caminos tensionados y así observar un incremento de la temperatura crítica en las mediciones de resistividad. Las tensiones se tendrían que ver como variaciones de los parámetros de red en regiones de escala microscópica de la muestra. Es decir, una o varias de las reflexiones del cristal de Fe_{1-y}Se tienen que ser más anchas que en el caso de $\beta\text{-FeSe}$. Dependiendo de la dirección de las tensiones, van a haber planos con más o menos dispersión en los parámetros de red. Para estudiar el ancho de las reflexiones se ajustó una función pseudo-voight con el peso entre lorentziana y gaussiana dado por el ajuste de todo el difractograma a cada temperatura. En la figura 5.13 se muestran los datos de difracción de neutrones para la reflexión (001) de la fase tetragonal y $T=150$ K. Se indica el ancho a mitad de altura, donde se ve que Fe_{1-y}Se tiene un ancho mayor que en el caso de $\beta\text{-FeSe}$.

El procedimiento de la figura 5.13 se realizó para todas las reflexiones de la fase tetragonal y todas las temperaturas en que ambos difractogramas ($\beta\text{-FeSe}$ y Fe_{1-y}Se) fueron tomados. A partir de los resultados del ancho del pico, se graficó la diferencia

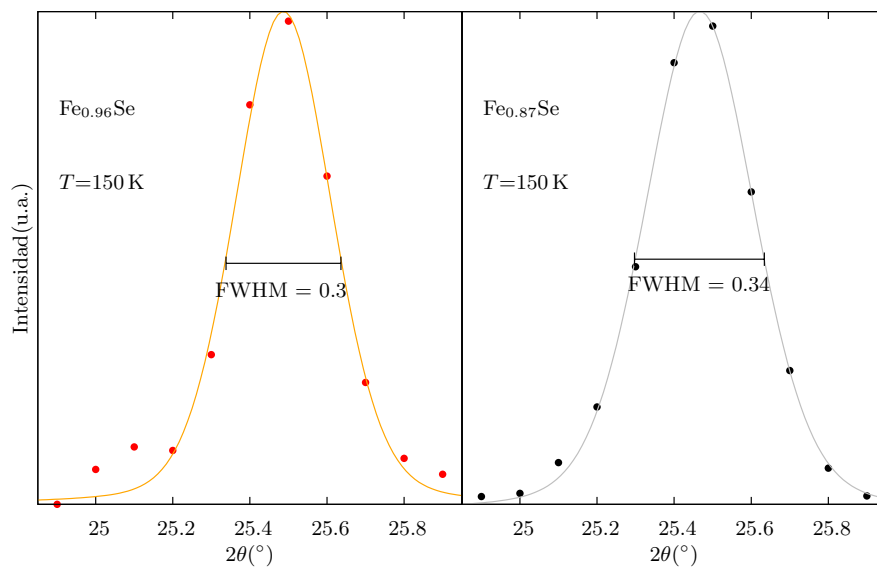


Figura 5.13: Difracción de neutrones para la reflexión (001) de la fase tetragonal de $\beta\text{-FeSe}$ y Fe_{1-y}Se para $T=150$ K. En línea continua se marca una función tipo pseudo-voight. Además, se indica el ancho a mitad de altura en cada caso.

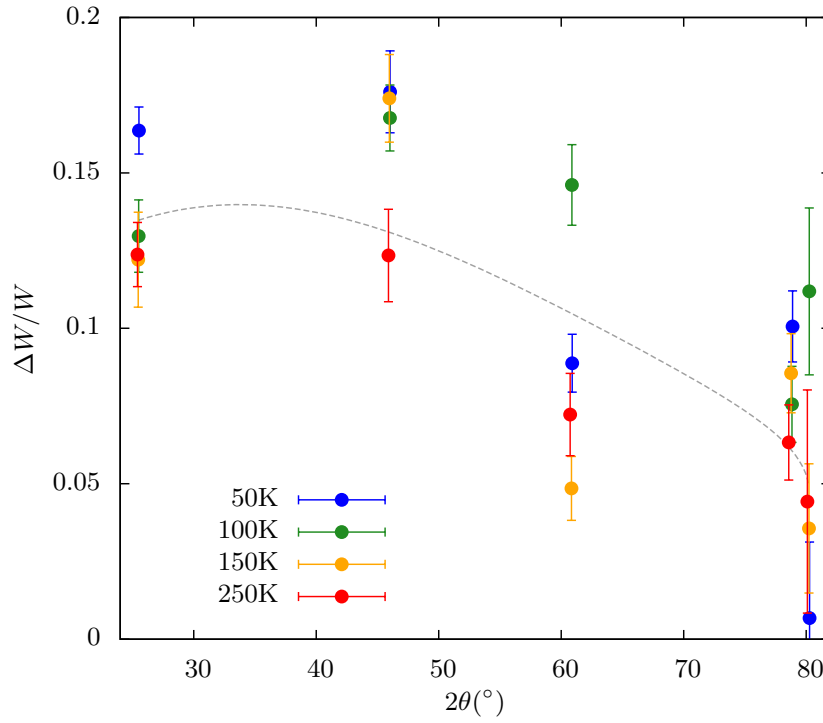


Figura 5.14: Diferencia normalizada, $\Delta W/W = 2 \frac{W_{\text{Fe}_{1-y}\text{Se}} - W_{\beta\text{-FeSe}}}{W_{\text{Fe}_{1-y}\text{Se}} + W_{\beta\text{-FeSe}}}$ en función del ángulo 2θ , para las diferentes temperaturas y reflexiones de la fase tetragonal. La línea punteada es una guía para el ojo.

normalizada entre los valores de FWHM (W), es decir $\Delta W/W = 2 \frac{W_{\text{Fe}_{1-y}\text{Se}} - W_{\beta\text{-FeSe}}}{W_{\text{Fe}_{1-y}\text{Se}} + W_{\beta\text{-FeSe}}}$ en función de la posición de la reflexión, ver figura 5.14. En todos los casos se observa que las reflexiones son más anchas en las muestras con mezcla de fases independientemente de la temperatura. Por otro lado, no se observa ningún incremento de $\Delta W/W$ para algún ángulo en especial. Es decir, las tensiones están presentes en varias direcciones. Esto es consistente con un aumento en la temperatura crítica superconductora en muestras con mezcla de fases en mediciones de resistividad. Por otro lado, al no ser una presión del tipo hidrostática de bulto, no se esperan cambios en las mediciones de magnetización.

5.4 Conclusiones

Modificando la temperatura de crecimiento se pudieron obtener muestras con solo β -FeSe o con mezcla de fases. La caracterización estructural y magnética de los cristales de β -FeSe confirman que solo está presente la fase tetragonal y superconductora. Por otro lado, β -FeSe presenta magnetorresistencia positiva por debajo de la transición estructural, mientras que en el caso de Fe_{1-y}Se es prácticamente nula. En primer lugar, debido a las múltiples orientaciones del eje c en Fe_{1-y}Se , la magnetorresistencia no va a tomar su máximo valor posible. Además, $\Delta\rho/\rho$ es muy sensible a las impurezas

presentes en las muestras y por lo tanto, se espera un valor menor en las muestras con mezcla de fases. En la temperatura crítica superconductora se observa una diferencia muy importante en las mediciones de resistividad, las muestras de Fe_{1-y}Se presentan una mayor T_c , a pesar de tener mezcla de fases. Del análisis de difracción de neutrones con policristales de características similares a los cristales, se observa que puede haber tensiones en la interfase entre las fases tetragonal y hexagonal. Por lo tanto, se forman caminos tensionados donde aumenta la temperatura crítica debido a la sensibilidad con la presión. Como este no es un efecto de bulto, no se observa en las mediciones de magnetización.

Capítulo 6

Propiedades electrónicas en el estado normal de β -FeSe

El carácter semimetálico de β -FeSe se hace evidente en la resistividad a temperaturas cercanas a ambiente donde es importante el número de portadores térmicamente activados. Por otro lado, la transición estructural y nemática trae importantes consecuencias en las propiedades de transporte. Como ejemplos se estudian la magnetorresistencia positiva y las fluctuaciones magnéticas que comienzan por debajo de la transición estructural y el cambio en la respuesta del sistema a la presión uniaxial aplicada.

6.1 Resistividad en el estado normal de β -FeSe

La figura 6.1 muestra la resistividad en el plano ab y en el eje c para un cristal de $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ sin campo magnético aplicado. Dada la anisotropía cristalina, se espera que la resistividad tenga un comportamiento diferente para cada dirección de la corriente. En $T_c=8.7(2)$ K la resistividad cae a cero debido a la transición superconductora y en $T_s=90(1)$ K ambas mediciones muestran un cambio en la pendiente asociado con la transición estructural. Una característica muy distintiva de la resistividad en el eje c es que presenta un máximo a una temperatura $T^*=228(1)$ K¹. Por otro lado, en la literatura hay reportes de un máximo en la resistividad para el plano ab a una temperatura del orden de 350 K[31, 84]. A partir de la resistividad en las dos direcciones de corriente se puede obtener la anisotropía, $\gamma^2=\rho_c/\rho_{ab}$, en función de la temperatura, como se muestra en la figura 6.2. La anisotropía varía entre 5 y 9 dependiendo de la temperatura. El incremento que se observa por debajo de la transición estructural puede estar relacionado con diferencias originadas en la reestructuración de las bandas

¹La posición del máximo de ρ_c es muy sensible a la posición de los contactos. Si estos no se encuentran perfectamente alineados, se está midiendo una mezcla de la resistividad del plano ab con el eje c . Esto se refleja en un incremento de la temperatura del máximo, con $\Delta T=5$ K ya no presenta las características propias del eje c con campo magnético que se estudian en la sección 6.2.

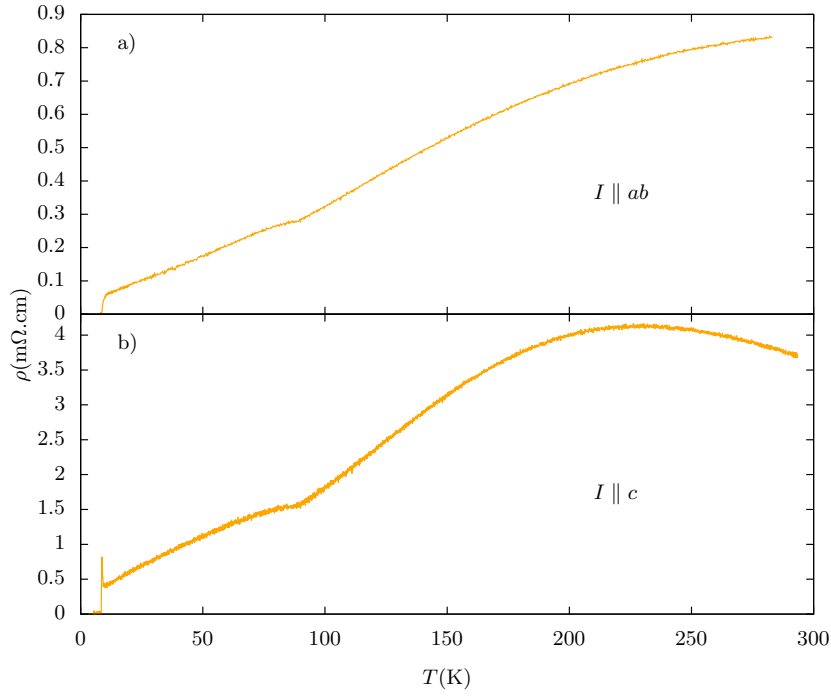


Figura 6.1: Resistividad en función de la temperatura para un cristal de $\text{Fe}_{0.96}\text{Se}$ sin campo magnético aplicado para la corriente en la dirección a) del plano ab y b) del eje c .

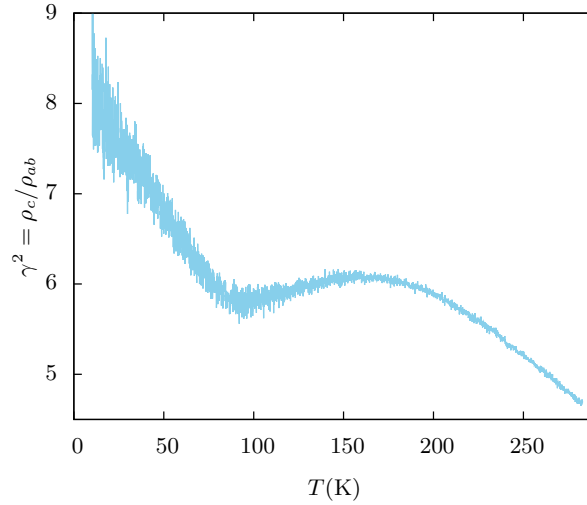


Figura 6.2: Anisotropía de la resistividad, $\gamma^2 = \rho_c / \rho_{ab}$, en función de la temperatura.

o con el inicio de fluctuaciones de espín anisotrópicas[54, 56]. Si bien estos valores de γ^2 no son despreciables distan bastante de materiales fuertemente anisotrópicos como $\text{Bi}_2\text{Sr}_2\text{CaCu}_2\text{O}_{8+x}$ o Sr_2RuO_4 , donde $\gamma^2 = 10^4$ y 400, respectivamente[101, 102].

Respecto del máximo en la resistividad se analizan varias posibilidades. Por un lado, una saturación de la resistividad se puede deber al *scattering* electrón-fonón. Mott, Ioffe y Regel (MIR) propusieron que, en el límite semiclásico, el camino libre medio de los electrones no puede ser menor que el parámetro de red, $l \geq a$. El límite

de la resistividad en el caso de un sistema 3D está dado por, $\rho_{3D} = \frac{3\pi^2\hbar}{e^2 k_F^2 l}$, donde $l \simeq a$, y k_F toma valores alrededor de $0.3\text{--}1.4\text{ nm}^{-1}$ para FeSe[21, 103]. Con estos valores, se obtiene $\rho_{3D} = 16.5\text{--}360\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, mientras que $\rho_{ab} < 1\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ para la resistividad en plano ab y $\rho_c < 4.2\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$ para el eje c . Estos valores son mucho menores que el propuesto en el límite MIR, por lo tanto, se puede descartar que la resistividad sature debido al *scattering* electrón-fonón. Resultados similares se pueden encontrar en la literatura²[84]. Por otro lado, este límite podría explicar una caída en el ritmo de crecimiento de la resistividad o una saturación, pero es difícil explicar la disminución a altas temperaturas.

Una característica común entre los semimetales es observar un máximo en la resistividad para alguna dirección cristalina que se puede asociar a un *pseudo-gap* en la relación de dispersión. Entre los semimetales que presentan este comportamiento están HoPdBi[104], FeSe_{1-x}Te_x sin exceso de hierro[43] y el semiconductor In_xBi_{2-x}Te₃[105]. Por lo tanto, utilizando un esquema de bandas simplificado como el que se muestra en la figura 6.3, se quiere dar una explicación de que los máximos en ρ_{ab} y ρ_c ocurran a distintas temperaturas. Para esto, se toma en cuenta que, a temperatura ambiente, la distribución de Fermi es tal que permite que haya electrones térmicamente activados provenientes de la banda tipo hueco del punto M. Se propone un modelo donde la conductividad está dada por la suma de dos contribuciones, una tipo metálica, σ_M y la otra, térmicamente activada debida al *pseudo-gap*, σ_G . Es decir, la conductividad

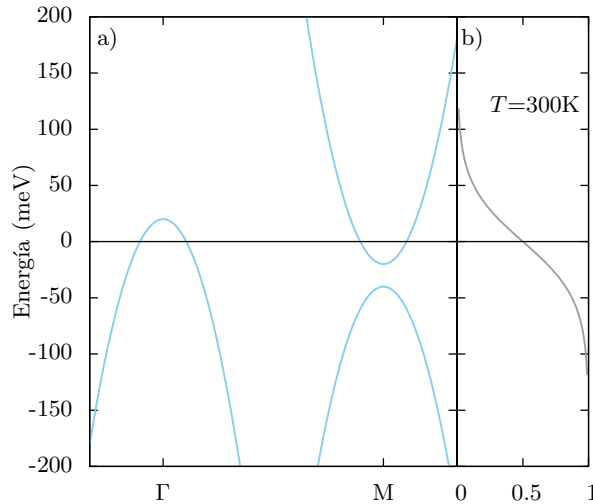


Figura 6.3: a) Esquema simplificado de la estructura de bandas. b) Función de Fermi para una temperatura de $T=300\text{ K}$.

²En la referencia [84] utilizan el límite 2D, dado por $\rho_{2D} = \frac{2\pi\hbar c}{e^2 k_F l}$. En nuestro caso, obtendríamos $\rho_{2D} = 2.7\text{--}12.6\text{ m}\Omega\cdot\text{cm}$, que es entre 3 y 10 veces mayor que ρ_{ab} . Sin embargo, con este límite 2D no se puede explicar una resistividad finita en el eje c .

está dada por:

$$\sigma = \sigma_G + \sigma_M = (r_g e^{\frac{\Delta}{T}})^{-1} + (r_0 + r_{m1}T + r_{m2}T^2)^{-1}, \quad (6.1)$$

donde Δ es el *gap*, r_0 es la resistividad residual, $r_{m1}T$ y $r_{m2}T^2$ representan el *scattering* con los fonones³ y electrón-electrón, respectivamente[104]. En ausencia de campo magnético aplicado, la resistividad está dada por $\rho_i = \sigma_i^{-1}$, donde i es la dirección de la corriente, ver capítulo 2. El ajuste se realizó en el rango de temperaturas de 100 a 290 K donde el material es tetragonal y se presenta en la figura 6.4. Además, se muestra ambas contribuciones a la conductividad, cuando se hace más importante la parte proveniente del *pseudo-gap* respecto de la metálica, se obtiene el máximo en la resistividad como puede verse en las figuras 6.4b) y d) para el caso del eje c . Para realizar el ajuste, se fijó la resistividad residual en su valor en la fase ortorrómbica y por otro lado, se utilizó un mismo valor del *pseudo-gap*, $\Delta=45(10)$ meV, para ambas direcciones de la corriente. Los parámetros obtenidos del ajuste se muestran en la tabla 6.1. Los coeficientes r_g , r_{m1} y r_{m2} están relacionados con los parámetros intrínsecos

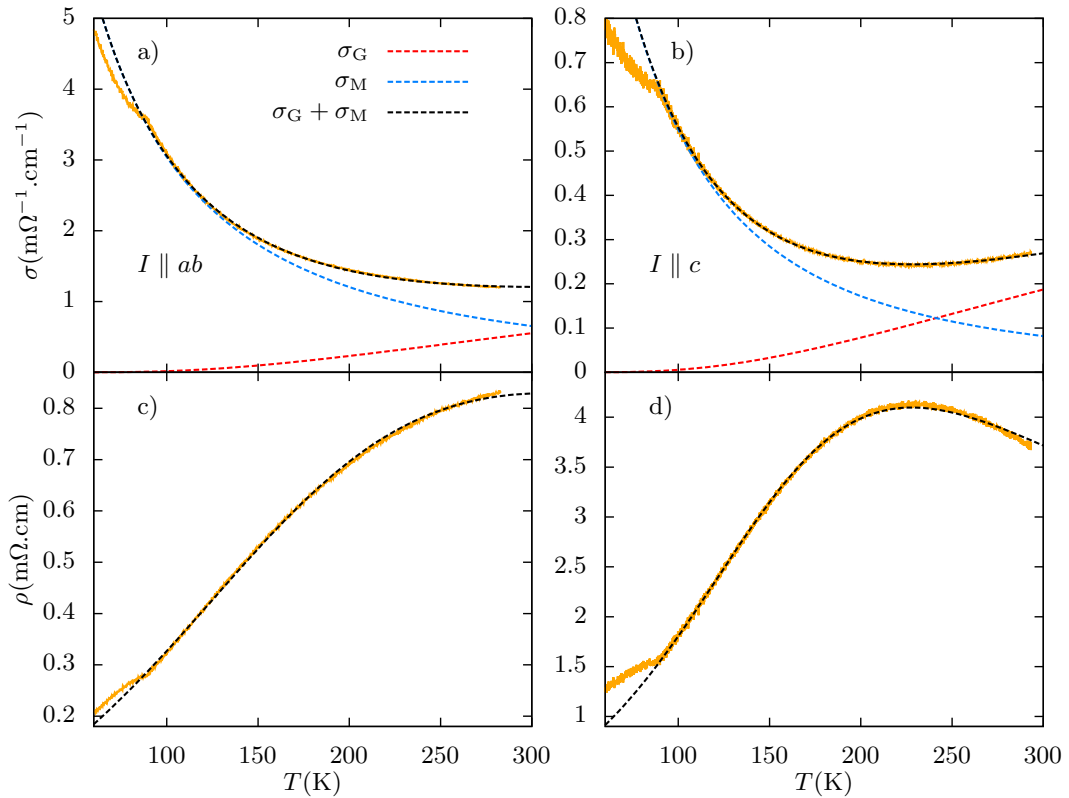


Figura 6.4: Ajuste de la conductividad en el plano ab a) y en el eje c b), utilizando la ecuación 6.1 con un mismo valor del *gap* para las dos direcciones de corriente. Además, se muestran las dos contribuciones a la conductividad. La resistividad para ambos ejes, con el ajuste, se muestra en c) y d).

³Al *scattering* con los fonones se lo puede tomar lineal ya que estamos cerca de la temperatura de Debye, $\Theta_D \sim 200$ K[106].

I	Δ (meV)	r_g (m Ω .cm)	r_0 (m Ω .cm)	r_{m1} (m Ω .cm/K)	r_{m2} (m Ω .cm/K ²)
ab	45(10)	0.32(1)	0.027(5)	2.0(1)x10 ⁻³	9.9(1)x10 ⁻⁶
c	45(10)	0.94(1)	0.28(1)	3.3(1)x10 ⁻³	1.2(1)x10 ⁻⁴

Tabla 6.1: Parámetros del ajuste de la resistividad en ambas direcciones de la corriente en el rango de temperatura de 100 a 290 K utilizando la ecuación 6.1.

de la conductividad en cada dirección como el *hopping* o el tiempo de relajación. Los valores obtenidos para estos coeficientes, menores en el plano *ab* que en el eje *c*, va en el sentido correcto de que el plano tenga una menor resistividad que el eje *c*.

Este modelo permite explicar que las resistividades del plano y del eje *c* tengan máximos a distintas temperaturas originados por el mismo *pseudo-gap*. El valor obtenido para Δ es del orden del propuesto en un trabajo de la literatura mediante otro análisis[84] y del calculado entre el tope de la banda en el punto M con el fondo de la banda de conducción en ese mismo punto, donde obtienen $\Delta \sim 20$ meV[49].

Por lo tanto, de las dos posibles interpretaciones, límite MIR o *pseudo-gap* en la estructura de bandas, la que mejor caracteriza los máximos en el plano *ab* y en el eje *c* es la existencia de un *pseudo-gap*. Sin embargo, habría que seguir estudiando esta zona de alta temperatura ya que podría haber más física involucrada como se ve en algunos trabajos de la literatura [57, 107, 108]. Por un lado, en las referencias [107] y [108] observan en $T \sim 230$ K, un cambio en el ritmo de absorción de fonones que puede estar asociado a una transición o *crossover* de carácter estructural. Por otro lado, en [57] observan que en 230 K comienzan las fluctuaciones de espín.

6.2 Resistividad con campo magnético aplicado

La figura 6.5 muestra la resistividad con campo magnético aplicado perpendicular al plano del cristal, $H \parallel c$, o paralelo a este, $H \parallel ab$, y la comparación con la medición a $\mu_0 H = 0$. Para temperaturas mayores que la transición estructural, la resistividad es independiente de la dirección y magnitud del campo magnético aplicado. Sin embargo, en el caso de la corriente en el plano *ab* y para temperaturas menores a T_s , hay magnetorresistencia transversal positiva para $H \parallel c$, como ya se había visto en la sección 5.3, pero es prácticamente nula en el caso de $H \parallel ab$. La temperatura a la que comienza esta magnetorresistencia anisotrópica sugiere que su origen está directamente relacionado a la transición estructural y nemática. En el caso de la corriente en el eje *c* la magnetorresistencia también aparece por debajo de la transición estructural, pero en este caso es negativa para $H \parallel c$ y positiva para $H \parallel ab$. Cabe aclarar que, en el caso de $H \parallel c$, la magnetorresistencia es longitudinal, es decir, la corriente está paralela al campo magnético al contrario que en el resto de los casos estudiados. En las siguientes secciones se van a ir analizando cada caso en particular.

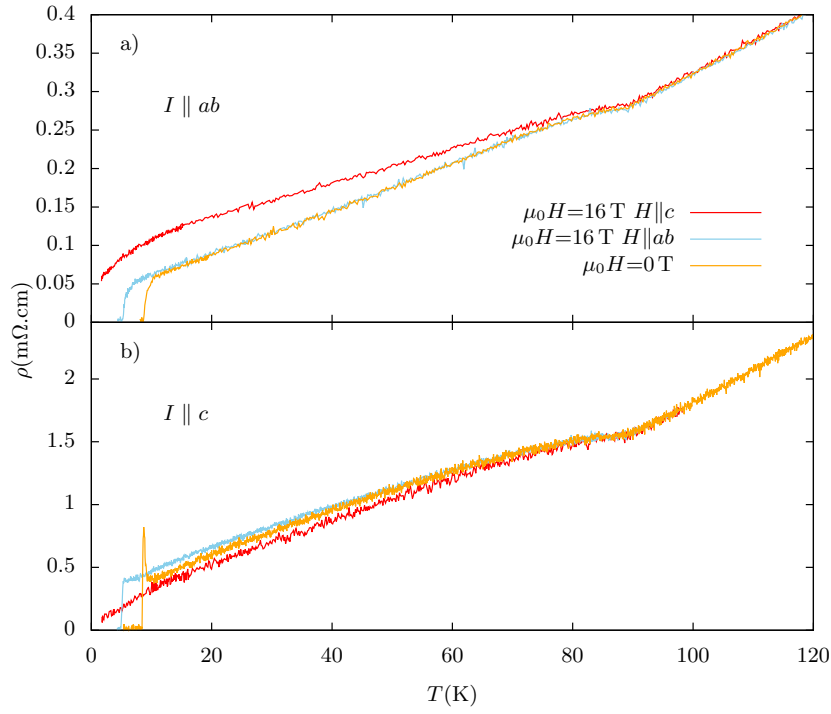


Figura 6.5: Resistividad con campo magnético aplicado paralelo o perpendicular al plano del cristal para la corriente a) $I \parallel ab$ y b) $I \parallel c$. En todos los casos, la dirección de la corriente es perpendicular a la del campo magnético aplicado, salvo para $H \parallel I \parallel c$.

6.2.1 Magnetorresistencia transversal

La figura 6.6 muestra la magnetorresistencia transversal en función del campo magnético para todas las configuraciones estudiadas, a una temperatura de 15–16 K, aproximadamente 6–7 K por encima de T_c . Los puntos se tomaron de mediciones de resistividad en función de la temperatura para distintos campos magnéticos aplicados. En cambio, la medición que se muestra en línea continua, $H \parallel ab$, $I \parallel c$, es función del campo magnético y a temperatura fija. En todas las configuraciones la magnetorresistencia es positiva aunque su valor es variable siendo más importante en el caso de $H \parallel c$.

Como primer paso en el análisis de la magnetorresistencia transversal se identificará si estamos en el límite de campos altos. Este límite está definido por $\omega_H \tau \gg 1$, donde $\omega_H = e\mu_0 H / m_H$ es la frecuencia de ciclotrón y τ es el tiempo de relajación. Con valores de τ y m_H obtenidos de la literatura[109], se obtiene que $\omega_H \tau \sim 1$ para un campo magnético de 10 T. Por lo tanto, para los campos estudiados no estamos en el límite de campos altos y, para discutir la magnetorresistencia se va a utilizar, como aproximación, el límite de campos bajos. Esto trae como consecuencia que no sea demasiado importante la forma de la superficie de Fermi, ya que los electrones no llegan a explorarla completamente antes de colisionar. Se puede ver que, en este límite no hay magnetorresistencia en el caso de una sola banda, para superficies de Fermi con simetría esférica, cilíndrica o elipsoidal[110]. Por lo tanto, es necesario utilizar un modelo de

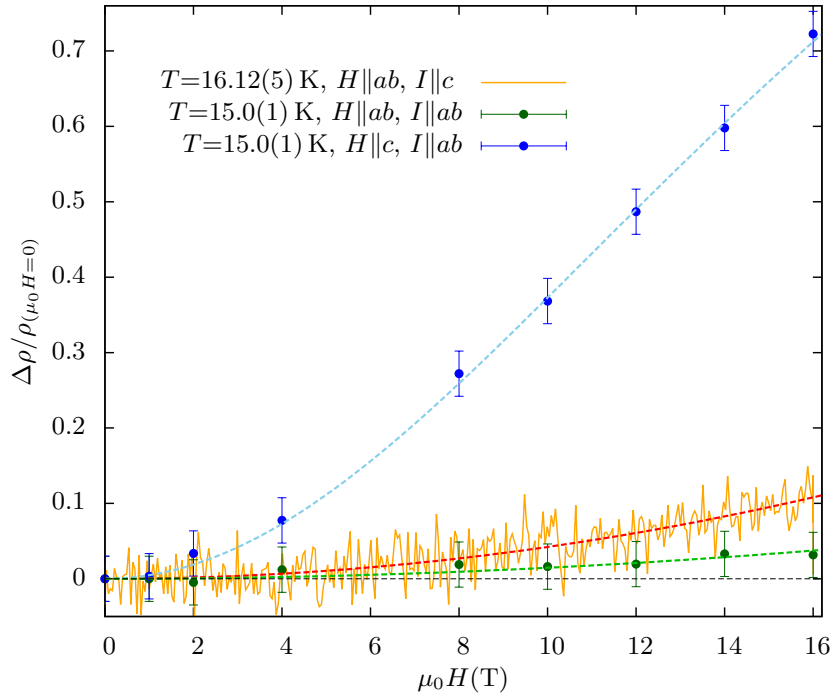


Figura 6.6: Magnetorresistencia transversal en función del campo magnético, para diferentes configuraciones. En línea de puntos se muestra el ajuste de la ecuación 6.2.

más de una banda para describir la magnetorresistencia transversal. Para esto se va a comenzar con un modelo de dos bandas con simetría esférica. Esto es consistente con el escenario de múltiples bandas que atraviesan el nivel de Fermi en β -FeSe.

Como se vio en el capítulo 2, la magnetorresistencia para un modelo de dos bandas con simetría esférica está dada por,

$$\frac{\Delta\rho}{\rho(\mu_0 H = 0)} = \frac{\rho(\mu_0 H) - \rho(\mu_0 H = 0)}{\rho(\mu_0 H = 0)} = \frac{\sigma_1 \sigma_2 (\beta_1 - \beta_2)^2 (\mu_0 H)^2}{(\sigma_1 + \sigma_2)^2 + (\mu_0 H)^2 (\beta_1 \sigma_2 + \beta_2 \sigma_1)^2} \quad (6.2)$$

donde $\rho(\mu_0 H = 0) = (\sigma_1 + \sigma_2)^{-1}$, σ_i es la conductividad de la banda i y $\beta_i = \frac{e\tau_i}{m_i}$ es la movilidad. Por otro lado, τ_i y m_i son el tiempo de relajación y la masa efectiva, respectivamente. El ajuste de la ecuación 6.2 se muestra en línea de puntos en la figura 6.6 y los parámetros obtenidos se encuentran en la tabla 6.2. Se obtiene en todos los casos una banda de huecos y la otra de electrones, como se ve de los signos positivo

$I $	$H $	$T(K)$	$\rho(m\Omega.cm)$	$\sigma_1(m\Omega^{-1}.cm^{-1})$	$\beta_1(T^{-1})$	$\beta_2(T^{-1})$
ab	c	15.0(1)	0.07(1)	8(1)	-0.1(1)	0.007(1)
ab	$ab \ H \perp I$	15.0(1)	0.07(1)	8(1)	-0.014(5)	0.01(1)
c	ab	16.12(5)	0.56(1)	0.9(1)	-0.02(1)	0.02(1)

Tabla 6.2: Parámetros obtenidos del ajuste de los datos de la figura 6.6 utilizando la ecuación 6.2.

y negativo de β_i . Este modelo predice una saturación de la magnetorresistencia a altos campos, es decir, cuando se cumple que $(\mu_0 H)^2(\beta_1 \sigma_2 + \beta_2 \sigma_1)^2 \gg (\sigma_1 + \sigma_2)^2$. Esta condición no se llega a cumplir en la figura 6.6, tampoco se observa la saturación de la magnetorresistencia en mediciones de la literatura con campos magnéticos hasta 85 T[12]. Si las dos bandas que se están teniendo en cuenta para la conducción son, una de electrones y la otra de huecos con un número similar de portadores, $(\beta_1 \sigma_2 + \beta_2 \sigma_1)^2 \rightarrow 0$ y no se va a observar una saturación con campo. Por lo tanto, en un semimetal compensado no se espera saturación de la magnetorresistencia. Sin embargo, en β -FeSe no hay mediciones que indiquen que esté perfectamente compensado.

En el modelo de dos bandas, la magnetorresistencia debería ser independiente de la dirección del campo y la corriente, siempre y cuando sean perpendiculares entre si. Sin embargo, en los ajustes anteriores hemos relajado esta condición permitiendo que dependa de la dirección. Por lo tanto, para que la magnetorresistencia pueda depender de la dirección del campo magnético respecto de los ejes cristalinos se toma que β_i tiene la siguiente forma,

$$\beta_i(\theta_\rho) = \sqrt{(\beta_i^c)^2 \cos^2(\theta_\rho) + \beta_i^a \beta_i^c \sin^2(\theta_\rho)}. \quad (6.3)$$

Donde θ_ρ es el ángulo entre el campo magnético aplicado y el eje c , β_i^a y β_i^c son las difusividades de la banda i en el plano ab y a lo largo del eje c respectivamente[111]. En la figura 6.7 se muestra la dependencia angular de la resistividad con $\mu_0 H = 16$ T para dos temperaturas con la corriente en la dirección del plano ab . Para temperaturas mayores a 90 K, la resistencia no depende del ángulo como es de esperar dado que no hay magnetorresistencia a altas temperaturas. Por debajo de la transición estructural la dependencia angular se debe a la anisotropía de la magnetorresistencia. Esta dependencia es simétrica respecto de $\mu_0 H$ y $-\mu_0 H$, por ejemplo en 0 y 180°, lo que significa que los contactos están bien alineados y que el voltaje Hall no se está sumando a la resistencia longitudinal. Esto es importante corroborar, ya que como se ve en la sección 6.2.3 y en el Apéndice A, la señal Hall es importante por debajo de la transición estructural y puede estar sumando un voltaje espurio no despreciable a la señal longitudinal. Combinando las ecuaciones 6.2 y 6.3 se obtiene la dependencia angular de la magnetorresistencia que se utilizó para ajustar los datos de $T = 25.0(1)$ K. Se utilizaron los parámetros previamente obtenidos para β_1^a , β_2^a , β_1^c , β_2^c y $\rho_{\mu_0 H=0}(25.0 \text{ K})$. Solamente se ajustó $\sigma_1(25.0 \text{ K}) = 9(1) \text{ m}\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$.

Si bien se obtiene un muy buen ajuste de los datos en las figuras 6.6 y 6.7, el modelo de dos bandas solo nos indica que es necesario utilizar una descripción que tome en cuenta a más de una banda. Además, de acuerdo con el modelo propuesto, tiene que haber un cambio en las masas efectivas o en los tiempos de relajación en $T \sim 90$ K para que aparezca magnetorresistencia positiva. Esto es consistente con el cambio observado

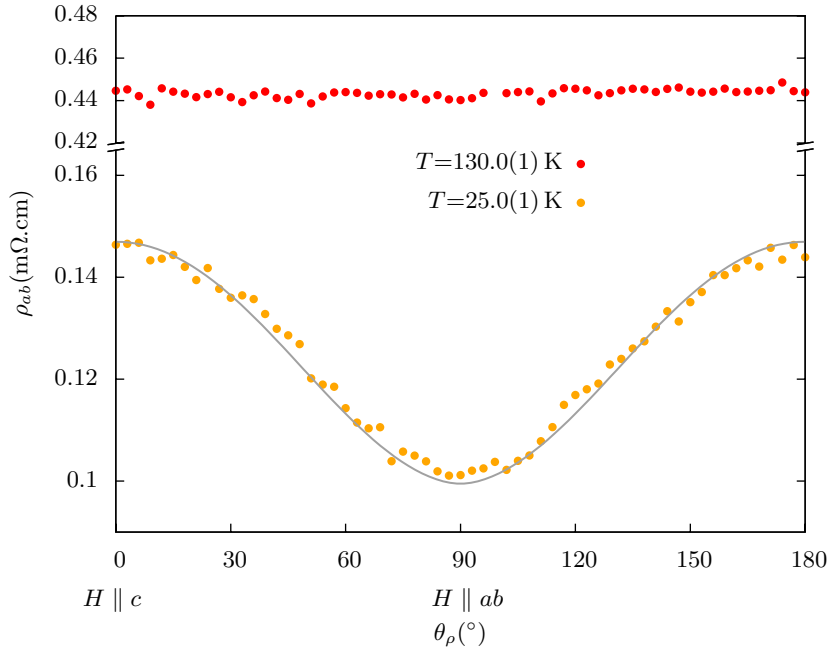


Figura 6.7: Resistividad del plano ab como función del ángulo entre el eje c y el campo magnético aplicado ($\mu_0 H = 16$ T) para temperaturas por encima y por debajo de la transición estructural. En línea continua se muestra el ajuste utilizando las ecuaciones 6.2 y 6.3.

en la estructura de bandas en experimentos de ARPES, como se muestra en el capítulo 1. Todavía no hay un consenso general acerca de cuáles son las bandas que sufren una reestructuración en la transición estructural[48–50, 52]. Sin embargo, el cambio observado en la estructura electrónica de las bandas puede ser la causa microscópica de la magnetorresistencia transversal.

6.2.2 Magnetorresistencia longitudinal

Para la magnetorresistencia longitudinal se estudiaron las dos configuraciones posibles, el campo y la corriente en la dirección del eje c o ambos paralelos en el plano ab . Los resultados en función del campo magnético a una temperatura menor que T_s se muestran en la figura 6.8. Los modelos estudiados en la sección anterior y en el capítulo 2 predicen que no hay magnetorresistencia longitudinal, ya que se anula el único término que incluye al campo magnético, es decir la fuerza de Lorentz. Sin embargo, la magnetorresistencia es positiva en el plano ab , mientras que es negativa con el campo en el eje c . Como primer paso se va a estudiar si este comportamiento se puede deber a alguna desalineación u otro problema experimental y no ser intrínseco de β -FeSe.

El caso de la magnetorresistencia longitudinal positiva en el plano ab se puede deber a una desalineación entre la corriente y el campo magnético. Por un lado, se puede orientar al campo dentro del plano del cristal ya que el crióstato del imán de 18 T cuenta con un rotador, como se presentó en la sección 3.3.3. Debido a las suaves

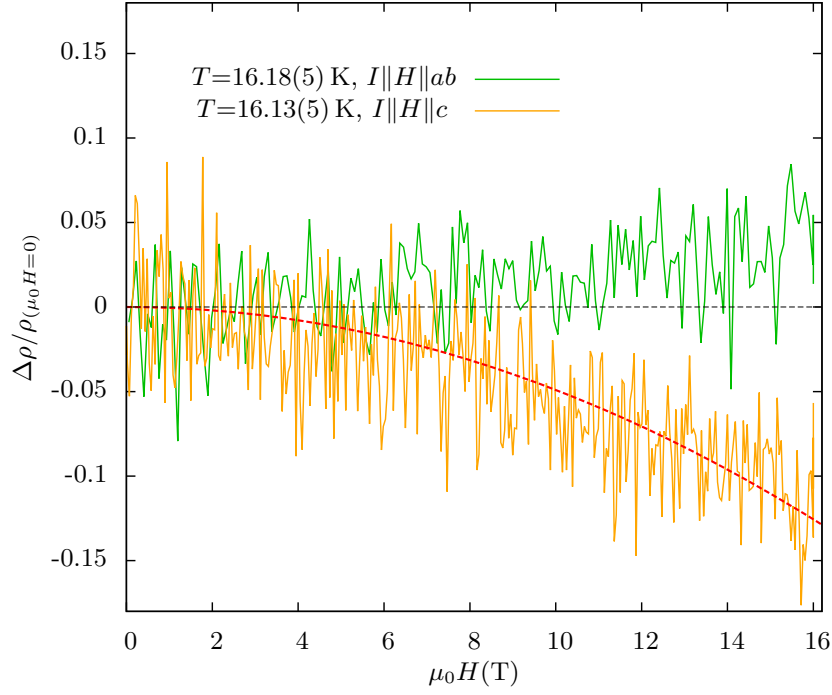


Figura 6.8: Magnetorresistencia longitudinal en función del campo magnético, para $I||H||c$ y $I||H||ab$, y una temperatura de ~ 16.1 K. En línea de puntos se muestra el ajuste de la ecuación $\Delta\rho/\rho \propto (\mu_0 H)^2$.

dependencias angulares, el campo está en el plano ab con una incerteza del orden de 2° . Sin embargo, no se puede modificar el ángulo entre el campo y la corriente dentro del plano. Este se alinea a ojo y puede tener un error del orden de 10° . Como el único caso en el que el modelo de dos bandas predice que no hay magnetorresistencia es cuando la fuerza de Lorentz es nula, debido a cualquier desalineación, no se puede asegurar que sea un comportamiento intrínseco del material.

La magnetorresistencia longitudinal en el eje c presenta dos problemas de alineación, por un lado, entre el campo magnético y la corriente como en el caso anterior y por otro, entre los contactos y la dirección del eje c . No puede deberse a una desalineación del primer tipo ya que todas las configuraciones estudiadas anteriormente dan contribuciones positivas y tenderían a cancelar la magnetorresistencia negativa. Por otro lado, hay dos características de la resistencia en el eje c que indican que los contactos están bien alineados. En primer lugar se mostró en la figura 6.1 que la resistividad a campo nulo tiene un máximo en T^* muy sensible a la alineación de los contactos. En mediciones donde T^* se encuentra a una temperatura levemente mayor, del orden de 5 K, ya no se observa magnetorresistencia negativa. Además, en la figura 6.9, se presenta la dependencia de la resistencia con el ángulo entre el campo magnético y el eje c . En este caso, la corriente se encuentra en el eje c , mientras que el campo magnético rota entre el plano y el eje c . Para $H||c$, obtenemos la magnetorresistencia longitudinal negativa con $\mu_0 H = 16$ T de la figura 6.8. Mientras que para $\theta_\rho = 90^\circ$, se

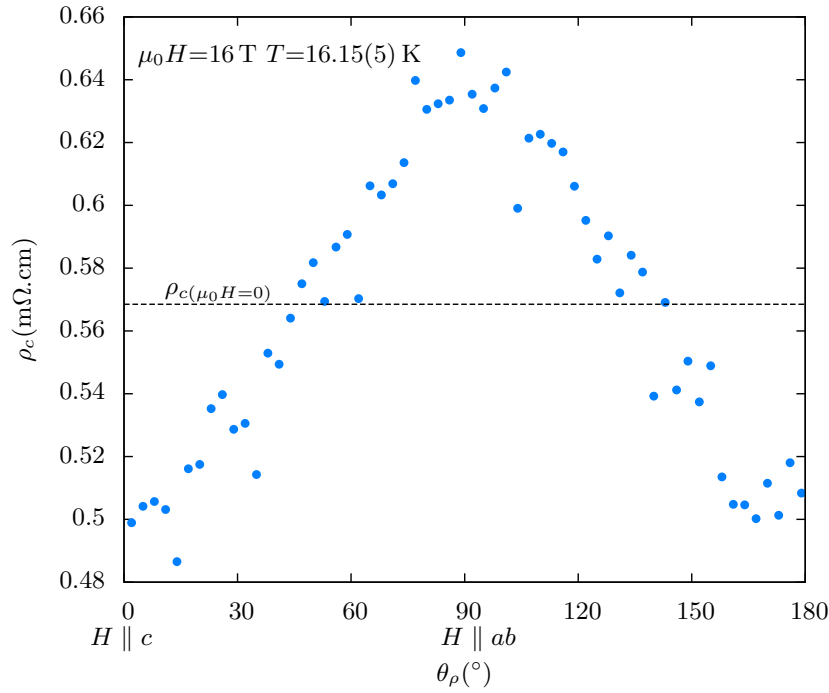


Figura 6.9: Dependencia angular de la resistividad en el eje c para un campo de $\mu_0 H = 16$ T y una temperatura de $T = 16.15(5)$ K. En línea punteada se muestra el valor de la resistividad sin campo magnético aplicado.

obtiene la magnetorresistencia transversal, $H \parallel ab$ y $I \parallel c$, que se muestra en la figura 6.6. La dependencia angular de la resistividad presenta un máximo cuando el campo está aplicado en el plano del cristal, al contrario que en el caso de la corriente en el plano ab , ver figura 6.7. En línea punteada se muestra el valor de resistividad para campo nulo. Nuevamente, esta dependencia angular está íntimamente relacionada con la posición del máximo en la resistividad a campo nulo. Ante una desalineación de los contactos desaparece el mínimo en $H \parallel c$ convirtiéndose en un máximo.

Otra posibilidad que podría dar una contribución negativa a la resistencia es que se esté sumando un voltaje espurio, como por ejemplo del efecto Hall o del Seebeck. Sin embargo, la contribución de la señal Hall es prácticamente despreciable debido a la disposición de los contactos, como se muestra en el Apéndice A. Además, la magnetorresistencia negativa se encuentra en mediciones realizadas tanto en función del campo magnético o como de temperatura, ver figuras 6.6 y 6.8, esto descarta que se pueda deber al efecto Seebeck. Por otro lado, estas mediciones se realizaron con un *AC Resistance Bridge* que, al medir con corriente alterna, se anula la posible contribución espuria del voltaje Seebeck.

Finalmente, hay otros semimetales que presentan magnetorresistencia longitudinal negativa[112–114]. Si bien, todavía está en discusión su origen, las dos posibilidades que se estudian son, que esté relacionado con características intrínsecas de los semimetales topológicos[114] o que se deba simplemente a inhomogeneidades en la corriente cuando

el campo magnético es paralelo a $I[113]$. Sin embargo, la magnetorresistencia negativa en β -FeSe se encuentra solamente por debajo de la transición estructural, con lo cual su origen tiene que estar relacionado con este cambio. Además, la disposición de los contactos se eligió para que la distribución de la corriente sea lo más homogénea posible, como se muestra en la sección 3.3.1. Por otro lado, no hay estudios que aseguren que β -FeSe sea un semimetal topológico.

En vista de la discusión anterior, la magnetorresistencia longitudinal negativa en el eje c es un comportamiento intrínseco de β -FeSe. Para estudiar su origen, se toma en cuenta que, por debajo de la transición estructural, además de haber una reestructuración de las bandas aparecen fluctuaciones de espín[54, 56]. Si los electrones de conducción interactúan con los momentos magnéticos, se puede modificar la resistividad del material con el campo aplicado. Esta interacción se refleja en un aumento del tiempo de *scattering* con el campo, ya que este tiende a disminuir las fluctuaciones. Por lo tanto, esto se traduce en una reducción de la resistencia con el campo magnético, es decir, magnetorresistencia negativa. Resultados similares a los de la figura 6.8 para el caso de $H\|I\|c$ se vieron en $\text{Ba}(\text{Fe}_{1-x}\text{Co}_x)_2\text{As}_2$ y en LiFeAs [115] para la corriente en el plano ab . En ese trabajo proponen que la contribución magnética de la resistividad se la puede relacionar directamente con la susceptibilidad dinámica de espín[116], que está dada por $\chi_H''(q, w) = \chi_0''(q, w)[1 - a(T)(\mu_0 H)^2]$. De esta forma se espera una dependencia cuadrática en campo para la resistividad, es decir, $\Delta\rho \propto (\mu_0 H)^2$. En la figura 6.8 se muestra en línea de puntos que la magnetorresistencia negativa tiene, efectivamente, una dependencia cuadrática en el campo magnético.

En principio las fluctuaciones son isotrópicas y deberían tender a disminuir la resistividad con el campo aplicado para cualquier dirección. Sin embargo, estudios recientes indican que las fluctuaciones están principalmente en la dirección del eje c debido al acoplamiento espín-órbita[56]. Por lo tanto, solo se van a ver efectos de las fluctuaciones de espín cuando el campo magnético se encuentra en la dirección del eje c . En el caso de $I\|ab$ y $H\|c$, la magnetorresistencia debida a la presencia de varias bandas da una contribución mayor que la proveniente de las fluctuaciones dando como resultado $\Delta\rho/\rho_{(\mu_0 H=0)} > 0$. Solo cuando se anulan todas las contribuciones salvo la de espín se observa magnetorresistencia negativa. Este resultado es muy importante ya que es la primera evidencia de fluctuaciones magnéticas en mediciones de resistividad. Hasta ahora solo se había visto en mediciones de difracción inelástica de neutrones[56].

6.2.3 Efecto Hall

La figura 6.10 muestra la resistividad transversal en el plano ab en función del campo magnético en el eje c para varias temperaturas. Para eliminar la posible contribución de la parte longitudinal de la resistencia, se toma la parte antisimétrica en campo, es

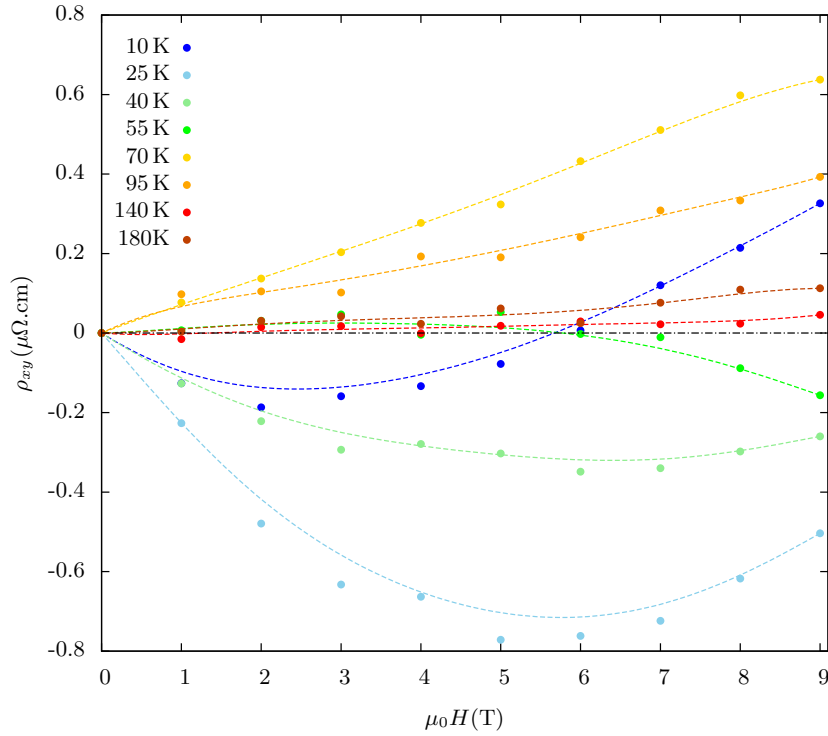


Figura 6.10: Resistividad transversal en el plano ab como función del campo magnético en el eje c para diferentes temperaturas. Las líneas punteadas son una guía para el ojo.

decir, $\rho_{xy} = (\rho_{xy}(\mu_0 H) - \rho_{xy}(-\mu_0 H))/2$. La resistividad transversal presenta un comportamiento no monótono en función de la temperatura. Para $T > T_s$, ρ_{xy} toma valores cercanos a cero y es lineal con el campo. Esta dependencia lineal podría indicar un comportamiento de dos bandas compensadas como se estudió en el capítulo 2. Por otro lado, para $T_s > T > 70$ K, también tiene un comportamiento lineal en campo pero toma valores positivos, aumentando la pendiente al disminuir la temperatura. Por debajo de 70 K, ρ_{xy} empieza a disminuir hasta que toma valores negativos en un comportamiento fuertemente no lineal. En la literatura se observa un comportamiento muy similar al anteriormente descrito [12, 62]. Sobre el rango de menor temperatura, estos trabajos proponen que es necesario utilizar un modelo de tres bandas, ya que uno de dos bandas compensadas da un comportamiento lineal. Por otro lado, en la referencia [117] se propone un modelo de dos bandas efectivas que no están perfectamente compensadas. Con esta hipótesis se describe correctamente el comportamiento de ρ_{xy} en función de la temperatura para un campo fijo de 16 T, como se muestra en la figura 6.11. Este ajuste se realizó para un cristal de $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$ que se estudia en detalle en el capítulo 8. Sin embargo, presenta un comportamiento muy similar al del β -FeSe debido al bajo contenido de azufre, como se muestra en el recuadro de la figura 6.11. Es importante destacar que es necesario utilizar un modelo de más de una banda para poder describir el comportamiento de la resistividad transversal.

En la figura 6.12 se muestra el coeficiente Hall. Como ρ_{xy} no es proporcional al

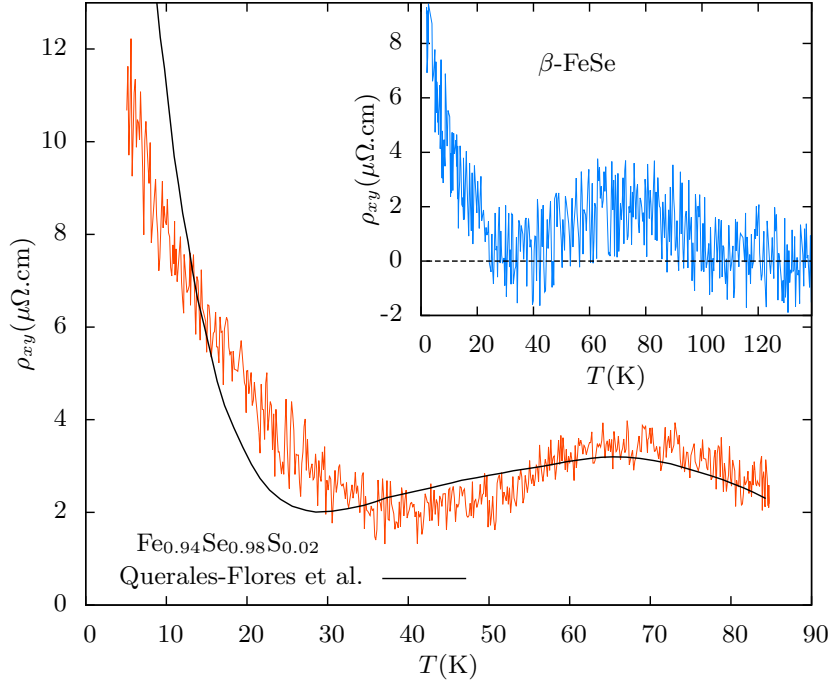


Figura 6.11: Resistividad transversal en función de la temperatura con un campo magnético aplicado de 16 T para un cristal de $\text{Fe}_{0.94}\text{Se}_{0.98}\text{S}_{0.02}$. En línea continua se muestra el ajuste estudiado en la referencia [117]. *Recuadro* : ρ_{xy} en función de la temperatura para β -FeSe con un campo aplicado de 16 T.

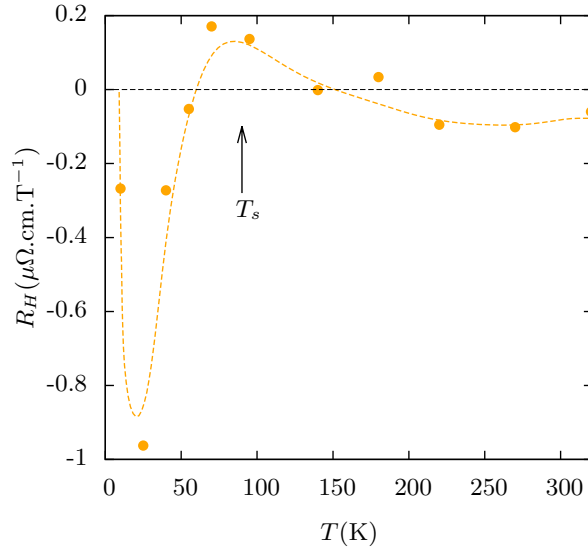


Figura 6.12: Coeficiente Hall, $R_H = d\rho_{xy}/d\mu_0 H$ para $\mu_0 H \rightarrow 0$, en función de la temperatura. Con una flecha se indica la temperatura de la transición estructural, T_s . La línea punteada es una guía para el ojo.

campo magnético en todo el rango de temperaturas, se define $R_H = d\rho_{xy}/d\mu_0 H$ para $\mu_0 H \rightarrow 0$. El coeficiente Hall, por encima de la transición estructural, toma valores negativos cercanos a cero, luego, tiene un incremento con cambio del signo para temperaturas cercanas a T_s . Al continuar disminuyendo la temperatura, nuevamente se

vuelve negativo pero con valores más importantes. Al mínimo que presenta cerca de 20 K se lo asocia con un cambio en la movilidad de los portadores que coincide con el inicio de las fluctuaciones superconductoras[22].

Finalmente, para terminar de corroborar que el máximo en la resistividad a campo nulo se debe a la presencia de un *pseudo-gap*, habría que continuar con las mediciones de ρ_{xy} hasta temperaturas más altas. Si ahora se suman portadores térmicamente activados al sistema, el coeficiente Hall va a tener una caída asociado a este cambio. En este caso la resistividad transversal está dada por, $\rho_{xy} = -\frac{\mu_0 H}{e} \frac{n_m \beta_m^2 + n_G \beta_G^2 + (n_m + n_G) \beta_m^2 \beta_G^2 (\mu_0 H)^2}{(n_m \beta_m + n_G \beta_G)^2 + \beta_m^2 \beta_G^2 (n_m + n_G)^2 (\mu_0 H)^2}$, donde se utilizaron dos contribuciones a la conductividad como en la sección 6.1, la ecuación 2.9 y una conductividad tipo Drude, $\sigma_i = en_i \beta_i$ [60]. Si n_G tiene un comportamiento exponencialmente creciente con la temperatura como se espera para portadores térmicamente activados, ρ_{xy} va a decrecer cuando esta contribución comience a ser importante.

6.3 Tensión uniaxial en el plano ab

Por debajo de la transición estructural, a y b empiezan a tomar diferentes valores como se vio en la evolución de los parámetros de red en función de la temperatura en el capítulo 5. Un defecto muy común en estas transiciones es que se formen zonas tales que el eje a en un dominio y el eje b en otro apunten casi en la misma dirección. La interfaz que se forma entre ambos dominios se denomina macla. En la figura 6.13 se muestra un esquema de esta clase de defectos. Debido a la formación de estos dominios, en una medición de la resistividad a lo largo de un eje cristalino se va a ver una mezcla entre ρ_a y ρ_b . Por lo tanto, en esta sección se quiere estudiar si aplicando una tensión

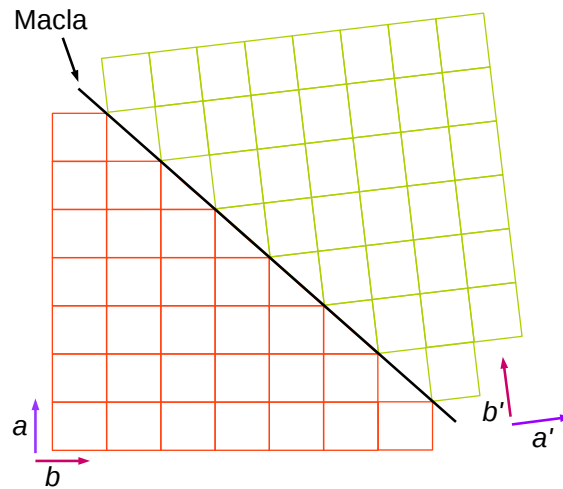


Figura 6.13: Esquema de los ejes cristalinos en dos dominios separados por una macla. En el caso de β -FeSe, b y a' forman un ángulo de 0.25° para $T=10$ K.

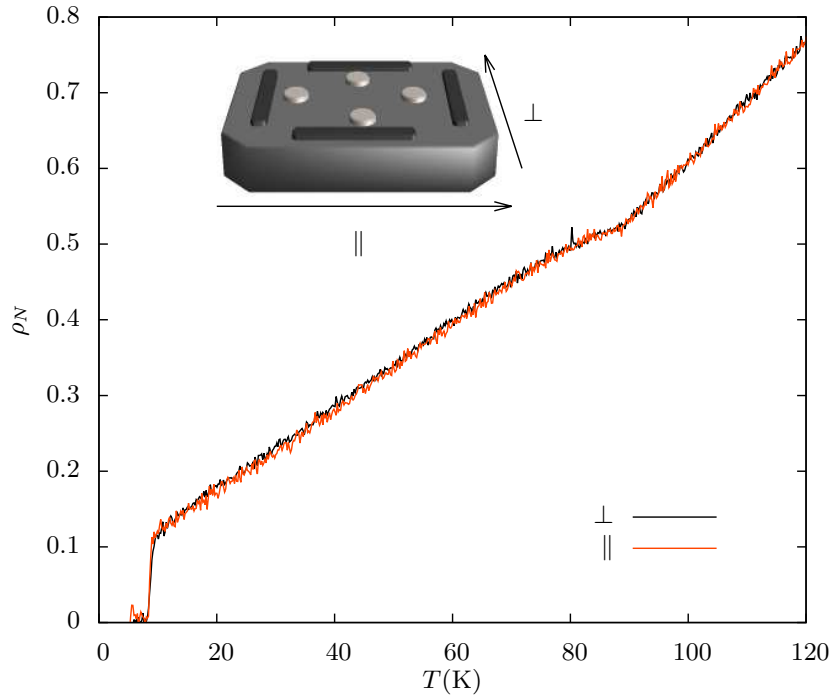


Figura 6.14: Resistividad en el plano normalizada por su valor en 150 K, $\rho_N(T) = \rho(T)/\rho(150K)$, para dos configuraciones de corriente. *Recuadro* : Esquema de la configuración de contactos. Con una flecha se indica la dirección de la corriente para las configuraciones \parallel y \perp .

uniaxial se logra evitar la formación de maclas por debajo de la transición estructural. Debido que, para $T < T_s$ estamos en una fase nemática, se espera que la resistividad a lo largo de los ejes cristalinos a y b sea diferente.

Para obtener la resistividad en dos ejes perpendiculares durante una misma medición se utilizó una configuración de ocho contactos como se muestra en el recuadro de la figura 6.14. Como primera prueba se midió la resistividad en ambas direcciones sin aplicar una tensión mecánica, para lo cual, simplemente se apoyó al cristal sobre el portamuestra. La sensibilidad de la temperatura crítica y del patrón de maclas con la forma de pegar el cristal al portamuestra, se estudia en el capítulo 7.3. En la figura 6.14 se muestra la resistividad en función de la temperatura para el cristal sin tensionar, es decir, para $P=0$. Se normalizó la resistividad por su valor en 150 K para eliminar la incerteza en la determinación de los parámetros geométricos. Como se espera de un cristal con maclas, no hay ninguna diferencia entre ambas direcciones. Además, se muestra un promedio entre mediciones aumentando y disminuyendo la temperatura para disminuir el posible desacople térmico⁴.

Por otro lado, para aplicar tensión en una sola dirección se pegó un cristal de dos extremos opuestos a los bordes de un hueco hecho sobre una planchuela de cobre. De-

⁴Este promedio de las mediciones subiendo y bajando la temperatura es esencial para eliminar la contribución del efecto Seebeck a la resistividad por debajo de 40 K como se muestra en el Apéndice B.

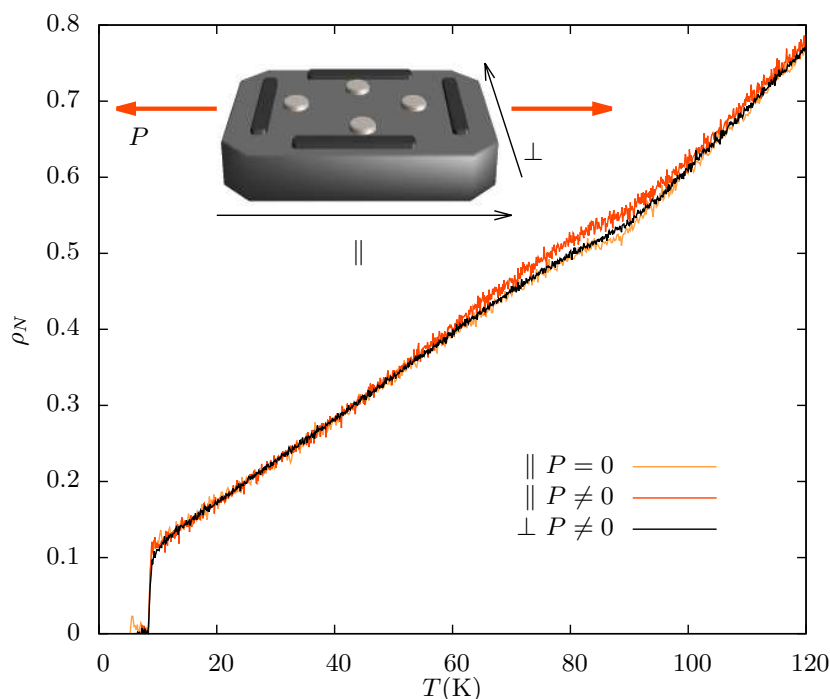


Figura 6.15: Resistividad normalizada por su valor en 150 K, es decir $\rho_N(T) = \rho(T)/\rho(150K)$, para dos configuraciones de corriente con una tensión uniaxial aplicada. Se compara con la resistividad de $P=0$. *Recuadro* : Esquema de la configuración de contactos. Con flechas rojas se indica la dirección de la tensión uniaxial. Además, se indica la dirección de la corriente para las configuraciones \parallel y \perp con flechas negras.

bido a la diferencias entre los coeficientes de expansión térmica entre ambos materiales, cuando se disminuya la temperatura, el cobre va a ejercer una presión sobre el cristal. Un esquema del dispositivo utilizado se muestra en el apéndice C. Allí también se presenta evidencia de que la tensión está en la dirección a/b de la fase ortorrómbica. Esto es importante ya que ejercer tensión a lo largo de alguno de estos ejes va a favorecer la disminución del número de maclas. Los resultados de la resistividad con tensión uniaxial se presentan en la figura 6.15. Nuevamente, la resistividad se normaliza por su valor en 150 K ya que se espera que los cambios se encuentren por debajo de la transición estructural. También se realiza un promedio de las mediciones aumentando y disminuyendo la temperatura para evitar cualquier efecto de un desacople térmico. Efectivamente, se ve una pequeña diferencia entre ambas direcciones en la zona de la transición estructural, lo que indica que la muestra está tensionada. La resistencia ρ_{\parallel} , en la dirección de la tensión, toma valores mayores que en la dirección perpendicular, ρ_{\perp} , en la zona de la transición estructural. Por otro lado, ρ_{\perp} prácticamente no muestra ninguna diferencia con la medición sin tensión. Al comparar las mediciones de ρ_{\parallel} con datos de la literatura donde aplican una tensión uniaxial[118] o una presión hidrostática[119] se observa que el portamuestra está tensionando a nuestro cristal. Sin embargo, debido a la matriz de deformaciones se esperaría una contracción en la

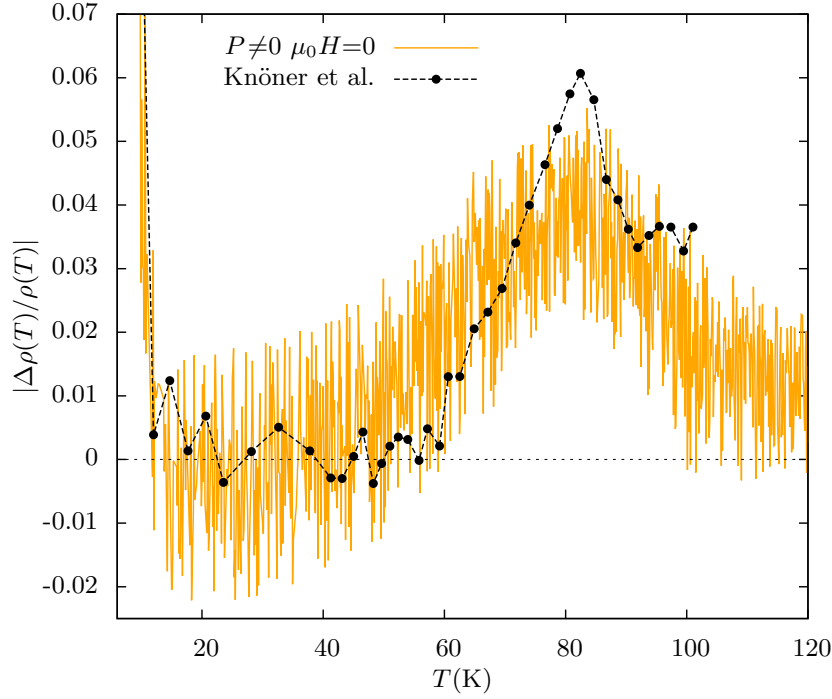


Figura 6.16: $|\Delta\rho/\rho|=|2(\rho_{N\parallel} - \rho_{N\perp})/(\rho_{N\parallel} + \rho_{N\perp})|$ en función de la temperatura. En puntos se muestran datos obtenidos de la literatura para el caso de una presión hidrostática[119]. En este caso se grafica $|2(\rho_{P=0} - \rho_{P=0.11 \text{ GPa}})/(\rho_{P=0} + \rho_{P=0.11 \text{ GPa}})|$

dirección \perp , que se reflejaría en una disminución de la resistividad respecto del caso sin tensión, lo cual no sucede. Esto puede estar pasando por inhomogeneidades en la tensión aplicada o ser un comportamiento intrínseco de β -FeSe. En cualquiera de los dos casos se necesitan más estudios para poder discernirlo.

En la figura 6.16 se muestra la diferencia entre las resistividades normalizadas de ambas direcciones divididas por el promedio de estas, es decir, $2(\rho_{N\parallel} - \rho_{N\perp})/(\rho_{N\parallel} + \rho_{N\perp})$. Por debajo de $T \sim 120$ K, la diferencia entre las resistividades comienza a aumentar teniendo un máximo en $T \sim 83$ K, es decir, un par de grados por debajo de la transición estructural. A partir de esta temperatura, vuelve a disminuir, haciéndose nula a partir de $T \sim 40$ K. En la zona de la transición superconductora hay una diferencia entre las resistividades que se puede deber a efectos de la tensión aplicada. Estos datos se comparan con los obtenidos de la literatura donde utilizan una presión hidrostática[119]. Para esto, se realizó la diferencia entre las resistividades de 0 y 0.11 GPa normalizada por el promedio. En la figura 6.16 se grafica el módulo de esta diferencia, ya que tiene signo opuesto a nuestras mediciones al ser una presión en vez de una tensión. Hay una gran similitud entre los datos de Knöner et al.[119] y los nuestros. Esto puede estar indicando que la diferencia que observamos se debe solo a un efecto de la tensión aplicada y está enmascarando a la diferencia intrínseca entre ρ_a y ρ_b debido a la nematicidad. Por otro lado, el hecho de que $2(\rho_{N\parallel} - \rho_{N\perp})/(\rho_{N\parallel} + \rho_{N\perp})$ se anule a una temperatura finita no es propio de un comportamiento nemático ya que

debería tener un comportamiento similar a la diferencia entre los parámetros de red con temperatura. Estudios de la diferencia en la resistividad entre los ejes a y b aplicando una tensión uniaxial se pueden encontrar en la referencia [118]. Sin embargo, no miden en ambas direcciones cristalinas y el resultado que obtienen también se podría tratar simplemente de un efecto de presión y no de una diferencia intrínseca entre ρ_a y ρ_b .

Para obtener el comportamiento intrínseco se debería aplicar una presión al pasar por la transición estructural y luego quitarla para poder medir la verdadera diferencia sin estar influenciada por la presión externa.

Finalmente, en la figura 6.17 se compara $2(\rho_{N\parallel} - \rho_{N\perp})/(\rho_{N\parallel} + \rho_{N\perp})$ con y sin campo magnético aplicado con mediciones de Hall y del efecto Seebeck[21]. En primer lugar, se observa que $2(\rho_{N\parallel} - \rho_{N\perp})/(\rho_{N\parallel} + \rho_{N\perp})$ para el caso de $\mu_0 H = 16$ T no se anula como en el caso de $\mu_0 H = 0$ por debajo de $T \sim 40$ K, sino que se mantiene en un valor constante no nulo⁵. En el caso, del coeficiente Hall se muestran datos obtenidos de la literatura y se los compara con nuestros valores de R_H . Nuestros datos tienen un factor multiplicativo

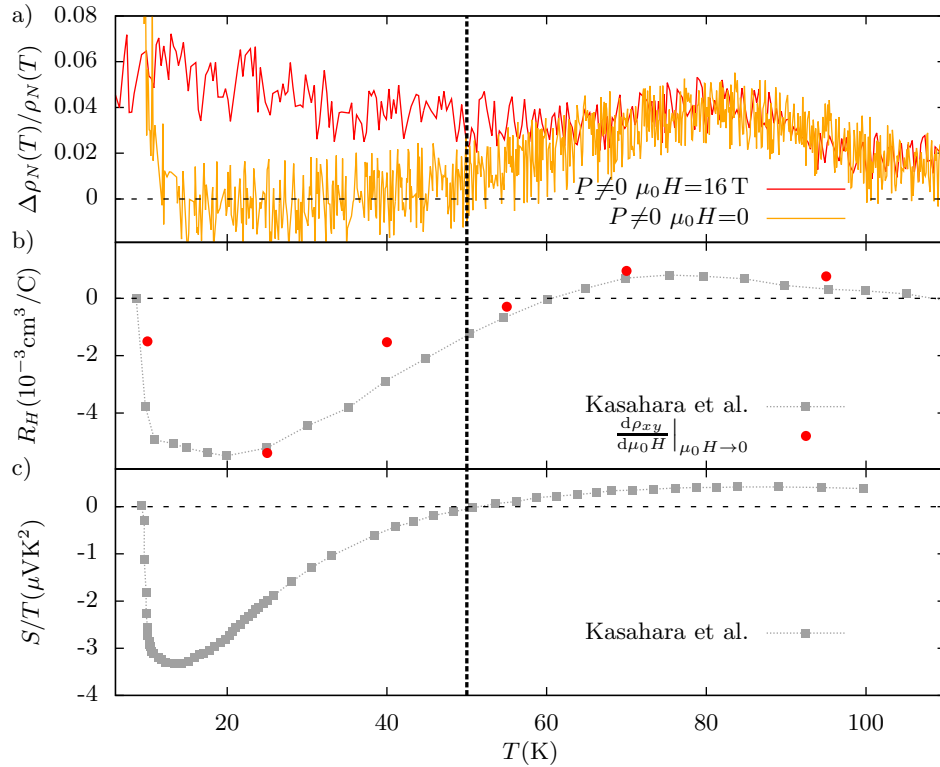


Figura 6.17: a) $|\Delta\rho/\rho| = 2(\rho_{N\parallel} - \rho_{N\perp})/(\rho_{N\parallel} + \rho_{N\perp})$ en función de la temperatura para $\mu_0 H = 0$ y 16 T. b) Coeficiente Hall, R_H en función de la temperatura para datos obtenidos de la literatura[21]. En puntos se muestran nuestros datos de R_H , normalizados en un punto para que coincidan numéricamente con los datos de Kasahara et al. c) Coeficiente Seebeck obtenido de la referencia [21].

⁵Esto no se debe a un voltaje espurio del efecto Hall, ya que se verificó que los contactos estén bien alineados. Midiendo con $\mu_0 H$ o $-\mu_0 H$ se obtienen los mismos valores de resistividad dentro del error de la medición.

para que coincidan numéricamente con los de Kasahara et al.[21]. Ambas mediciones tienen el mismo comportamiento en temperatura. Al comparar todas las mediciones de la figura 6.17 se ve un cambio importante cerca de los 50 K. R_H y S/T cambian de signo, mientras que se anula la diferencia entre $\rho_{N\parallel}$ y $\rho_{N\perp}$. Si bien no hay reportes sobre cambios en el material en esta zona, podría ser una región interesante para continuar estudiando.

6.4 Conclusiones

Los efectos de múltiples bandas en β -FeSe son muy importantes tanto por encima como por debajo de la transición estructural. Esto sucede de diferente forma y toman relevancia distintas partes de la superficie de Fermi en cada rango de temperaturas. Cerca de temperatura ambiente, se hace importante el número de portadores térmicamente activados, lo que repercute en un máximo en la resistividad. Este se encuentra a diferentes temperaturas en el plano ab y en el eje c debido a diferencias en la contribución metálica a la resistividad en ambas direcciones. Por otro lado, por debajo de la transición estructural surge magnetorresistencia transversal positiva que se la puede asociar a un comportamiento de varias bandas y a la reestructuración que atravesaron en T_s . Además, también hay evidencia de que a esta temperatura comienzan las fluctuaciones magnéticas, las cuales tienen un rol fundamental en la resistividad. Esto se hace presente para el caso de la magnetorresistencia longitudinal con la corriente en la dirección del eje c , donde se anula la contribución positiva debida a las múltiples bandas. Por otro lado, a partir de todas las configuraciones estudiadas se refleja el hecho de que las fluctuaciones están principalmente paralelas al eje c .

Por debajo de la transición estructural se espera una diferencia entre ρ_a y ρ_b . Debido a la formación de maclas se aplicó una tensión uniaxial para poder observar cada componente por separado. Sin embargo, la sensibilidad de la resistividad a la presión parece estar enmascarando esta diferencia.

Finalmente, sería interesante continuar con el estudio en la zona de 50 K, debido a que R_H y S/T cambian de signo, mientras que la resistividad deja de ser tan sensible a la presión externa.

Capítulo 7

Estado superconductor de β -FeSe

Como se vio en el capítulo anterior, β -FeSe presenta características de un material multibanda en el estado normal. Para estudiar si estas características también están presentes en el estado superconductor se va a analizar el campo crítico superconductor. Por otro lado, se analiza el estado de vórtices. Debido a la gran longitud de penetración, $\lambda_L(0)=446\text{ nm}$ [30], es muy difícil observar vórtices individuales con técnicas como decoración magnética, salvo que se utilicen campos magnéticos menores a 0.5 mT. Sin embargo, se presentan resultados preliminares que muestran a la estructura de las maclas como centros de anclaje, realizados en colaboración con el Dr. Raúl Cortés Maldonado y la Dra. Yanina Fasano. Finalmente, se estudia la influencia de la presión externa en la temperatura crítica y en la estructura de maclas mediante mediciones de magnetización. Estas mediciones se realizaron en colaboración con el Dr. Nestor Haberkorn.

7.1 Campo crítico superconductor

La figura 7.1 muestra la transición superconductora con la corriente aplicada en el plano ab para diferentes valores del campo magnético aplicado en dos direcciones, $H\|c$ y $H\|ab$. En el estado normal se puede ver la anisotropía en la magnetorresistencia como se estudió en el capítulo anterior. Para $\mu_0 H=0$, la transición es abrupta con un ancho $\Delta T\sim 0.4\text{ K}$, mientras que este se incrementa levemente al aumentar el campo magnético. A partir de los valores de la temperatura del *onset* de la transición superconductora se puede obtener la dependencia en temperatura del campo crítico, ver figura 7.2a). Además, el cociente entre los valores de $\mu_0 H_{c2}(T)$ para ambas direcciones de campo da la anisotropía, $\gamma=H_{c2\|ab}/H_{c2\|c}$, del estado superconductor, como se muestra en la figura 7.2b).

Para estudiar el comportamiento multibanda en el campo crítico, primero se compara el $\mu_0 H_{c2}$ con un modelo de una sola banda para un superconductor tipo BCS,

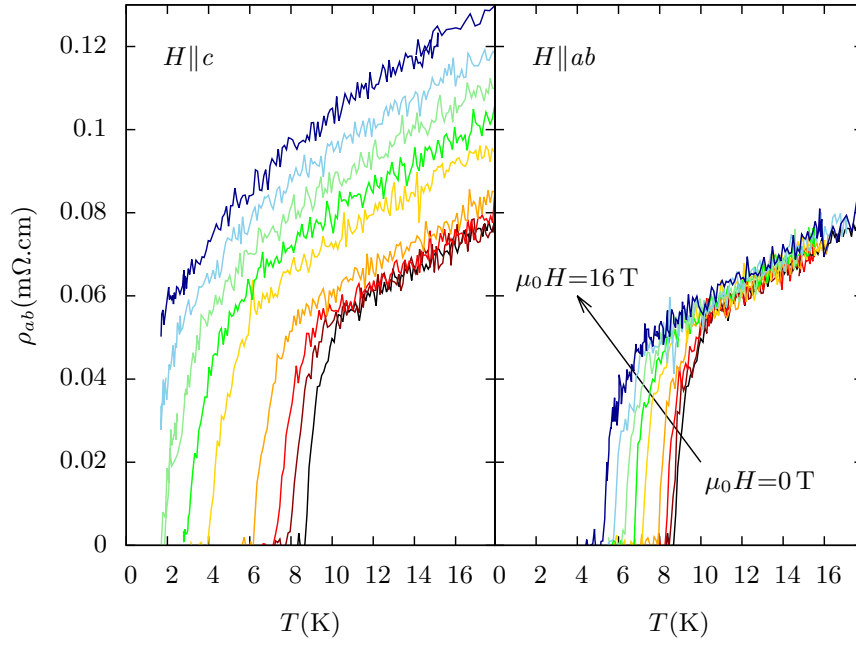


Figura 7.1: Resistividad del plano ab en función de la temperatura con campo magnético aplicado ($\mu_0 H=0, 1, 2, 4, 8, 10, 12, 14$ y 16 T) para $H \parallel c$ y $H \parallel ab$.

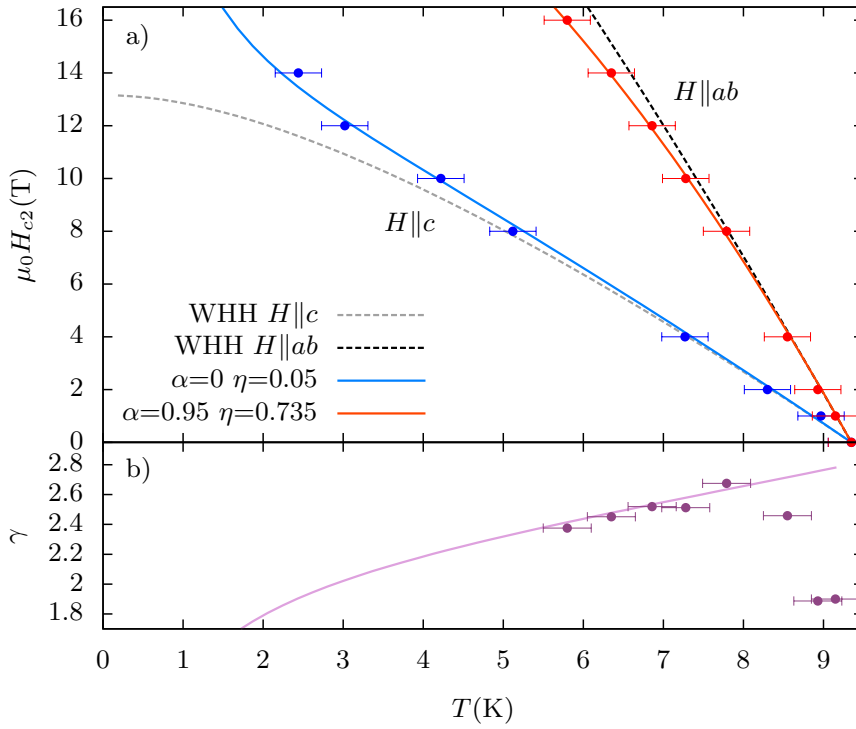


Figura 7.2: a) Campo crítico superconductor en función de la temperatura para $H \parallel ab$ y $H \parallel c$. En línea de puntos se muestra el modelo WHH ($\eta=1$) para $\alpha=0$ y ambas direcciones de campo magnético. Las líneas continuas son un ajuste de la ecuación 7.2. b) Anisotropía ($\gamma=H_{c2 \parallel ab}/H_{c2 \parallel c}$) en función de la temperatura. La línea continua muestra el cociente entre los ajustes de la ecuación 7.2 para las dos direcciones de campo magnético.

es decir, con el modelo de Werthamer, Helfand y Hohenberg (WHH)[93]. Este modelo ya se había utilizado previamente en el capítulo 4. Sin embargo, se recuerda que está dado por la ecuación implícita,

$$Ln(t) + Re\left(\psi\left(\frac{1}{2} + \frac{2h}{\pi^2 t}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right)\right) = 0. \quad (7.1)$$

Donde $t = \frac{T}{T_c}$, $\psi(x)$ es la función digamma y $h = \frac{\mu_0 H_{c2}(T)}{-\frac{d\mu_0 H_{c2}}{dT}\big|_{t=1}}$. Como se ve de la figura 7.2a), este modelo no alcanza a explicar los datos experimentales en todo el rango de temperaturas. Para $H\parallel ab$, los puntos experimentales quedan por debajo del modelo de WHH a temperaturas bajas. Esto puede indicar una contribución del paramagnetismo de Pauli que reduce la energía del estado normal, disminuyendo el valor de $\mu_0 H_{c2}(T)$ [93]. Por otro lado, también hay diferencias con el modelo para el caso de $H\parallel c$ y bajas temperaturas. En este caso los datos experimentales se encuentran por encima de la curva del modelo WHH. Esto no se puede explicar por contribuciones del paramagnetismo de Pauli ni por ninguna otra corrección a este modelo, por lo tanto, se va a recurrir a un escenario multibanda.

El primer paso es utilizar un modelo de dos bandas para describir el campo crítico superconductor. En el límite sucio e incluyendo el paramagnetismo de Pauli, el modelo para el campo crítico está dado por[111],

$$ln(t) + \frac{1}{2}\left(U_1(h) + U_2(h) + \frac{\lambda_0}{w}\right) - s\sqrt{\frac{1}{4}\left(U_1(h) - U_2(h) - \frac{\lambda_-}{w^2}\right)^2 + \frac{\lambda_{12}\lambda_{21}}{w^2}} = 0. \quad (7.2)$$

Donde

$$U_1(h) = Re\left(\psi\left(\frac{1}{2} + (1 + i\alpha)\frac{2h}{\pi^2 t}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right)\right), \quad (7.3)$$

$$U_2(h) = Re\left(\psi\left(\frac{1}{2} + (1 + i\frac{\alpha}{\eta})\frac{2h\eta}{\pi^2 t}\right) - \psi\left(\frac{1}{2}\right)\right),$$

$\lambda_- = \lambda_{11} - \lambda_{22}$, $\lambda_0 = \sqrt{\lambda_-^2 + 4\lambda_{12}\lambda_{21}}$, $w = \lambda_{11}\lambda_{22} - \lambda_{12}\lambda_{21}$, $s = \text{sign}(w)$, $\psi(x)$ es la función digamma y $\eta = |\beta_2/\beta_1|$. λ_{11} y λ_{22} son las constantes del acoplamiento intra-banda de las bandas 1 y 2, mientras que λ_{12} y λ_{21} cuantifican el acoplamiento inter-banda. $\alpha(\theta) = |D_0/\beta_1(\theta)|$ tiene en cuenta al paramagnetismo de Pauli, $D_0 = \hbar/2m$. Finalmente, β_i es la difusividad en la banda i utilizada en el capítulo 6. Tomando $\eta=1$ y $\alpha=0$ se recupera el modelo WHH, sin tener en cuenta el acoplamiento espín-órbita. En la figura 7.2a) también se muestra, en línea continua, los valores de $\mu_0 H_{c2}(T)$ obtenidos con la ecuación 7.2 para las dos direcciones de campo magnético. Se utilizaron los valores de η obtenidos de la ecuación 6.2 del capítulo anterior, $\eta(0^\circ)=0.050$ y $\eta(90^\circ)=0.735$, ver tabla 6.2. El resto de los parámetros toman los siguientes valores, $\lambda_{11}=0.13$, $\lambda_{22}=0.1$, $\lambda_{12}=\lambda_{21}=0.0087$, $\alpha(0^\circ)=0$ y $\alpha(90^\circ)=0.95$. Estos valores de λ_{ij} son similares a los obtenidos en la literatura[91]. El valor del ajuste de $\mu_0 H_{c2}(T)$ para $T \rightarrow 0$ depende

fuertemente del valor de α . Por lo tanto, para dar una estimación confiable de $\mu_0 H_{c2}(0)$, es necesario medir hasta temperaturas más bajas y mayores campos magnéticos. Por último, la anisotropía presentada en la figura 7.2b) decrece con temperatura como se ha visto en otros trabajos de la literatura[85, 120]. Este comportamiento de la anisotropía también se toma como un indicador de carácter multibanda de $\mu_0 H_{c2}(T)$.

Cabe aclarar que los valores de los parámetros obtenidos son fenomenológicos y sólo son usados para mostrar que β -FeSe presenta un comportamiento multibanda, que es necesario tener en cuenta al paramagnetismo de Pauli y que diferencias en los valores de las difusividades por encima y por debajo de la transición pueden explicar la magnetorresistencia y el $\mu_0 H_{c2}(T)$.

7.2 Estado de vórtices

7.2.1 Maclas

Para estudiar el estado de vórtices de un superconductor puede ser muy útil utilizar la técnica de decoración magnética. Esta consiste en evaporar partículas magnéticas, por ejemplo hierro, sobre la superficie de un material en el estado superconductor. Debido a la variación local de la inducción magnética en el estado de vórtices, las partículas de hierro se van a depositar en el máximo del gradiente de campo magnético. Por lo tanto, esto se refleja en que el hierro se va a acumular en el centro de los vórtices que tienen un tamaño del orden de la longitud de penetración, λ_L . Las partículas quedan adheridas a la superficie mediante fuerzas de van der Waals, lo que permite retener una réplica de la red de vórtices a temperatura ambiente[121].

La gran dificultad en los experimentos de decoración magnética en β -FeSe es el valor de la longitud de penetración, $\lambda_L(0)=446\text{ nm}$ [30], lo cual no deja distinguir vórtices individuales hasta muy bajos campos. Sin embargo, en el capítulo 8 se mostrará la visualización de vórtices individuales en cristales dopados con azufre, donde λ_L disminuye del orden del 15% y permite obtener mejores imágenes. En esta sección se presentan resultados de la estructura de maclas obtenidos en colaboración con el Dr. Raúl Cortés Maldonado y la Dra. Yanina Fasano mediante el método de decoración magnética.

En la figura 7.3 se muestran imágenes típicas de una decoración magnética para β -FeSe obtenidas a una temperatura de 4.1 K y con un campo de 3.6 mT (*izquierda*) o 0.5 mT (*derecha*). Hay zonas claras donde había vórtices durante la decoración y por lo tanto, se ha depositado hierro. Mientras que las zonas oscuras indican la ausencia de vórtices. Estas zonas claras y oscuras forman un patrón rayado en dos direcciones perpendiculares, lo cual puede deberse a la presencia de maclas en el cristal que estarían actuando como centros de anclaje.

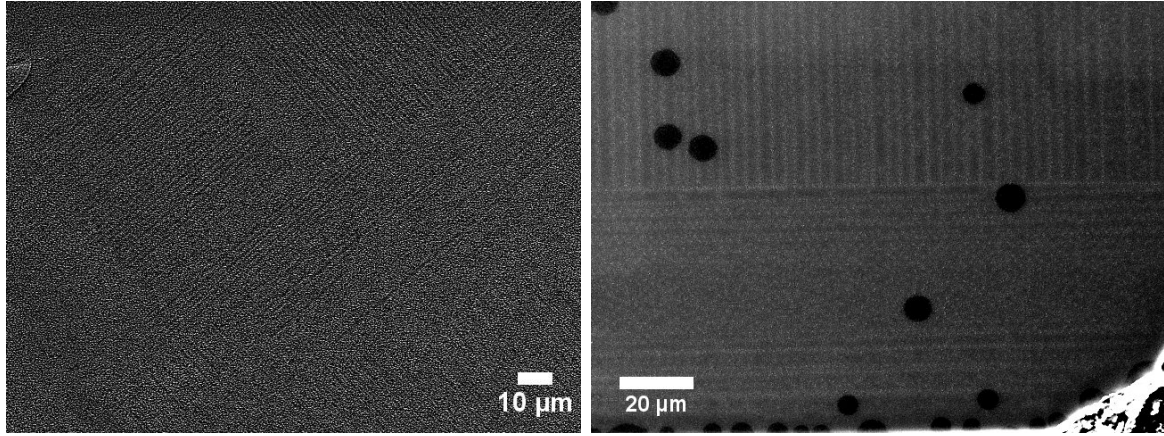


Figura 7.3: Fotos tomadas con el SEM de la decoración magnética de dos cristales de β -FeSe. Para realizar la decoración se utilizó un proceso FC con un campo de $\mu_0 H = 3.6$ mT (*izquierda*) y $\mu_0 H = 0.5$ mT (*derecha*) a una temperatura de 4.1 K. Mediciones realizadas por el Dr. Raúl Cortés Maldonado.

Como se vio en el capítulo 6.3, las maclas están a $\sim 45^\circ$ de los ejes a y b en la fase ortorrómbica y forman un plano paralelo al eje c . Esto significa que tienen que estar paralelas al eje a de la red tetragonal, tomando la elección de la red cristalina igual a la del capítulo 5. Por lo tanto, para verificar que estas líneas efectivamente están en la posición correcta para tratarse de maclas, se realizó un experimento de RX para identificar los ejes cristalinos en la muestra. En la figura 7.4a) se muestra un barrido ϕ para $\chi = 90^\circ$ y $2\theta = 48.28^\circ$, es decir, el plano (200). Al realizar un barrido ϕ con $\chi = 90^\circ$, el eje de rotación del experimento es paralelo al eje c del cristal. El observar un máximo en el barrido ϕ nos indica que en ese ángulo y en $\phi + 90^\circ$ se encuentran los dos ejes cristalinos del plano (ambos de parámetro de red a) de la fase tetragonal. En la figura 7.4b) se indica la definición de $\phi = 0^\circ$ en una foto del cristal. El máximo que se observa en $\phi = 48.94^\circ$ implica que el eje a de la fase tetragonal es paralelo a los lados del cristal como se muestra en la figura 7.4b). Por otro lado, al comparar este resultado con las líneas donde se anclan los vórtices, se observa que están en la misma dirección del eje a , como se ve en la figura 7.4c). Esto indica que es muy factible que las líneas donde se anclan los vórtices sean maclas.

7.2.2 Dependencias angulares

La figura 7.5 muestra la dependencia de la resistividad en el plano ab con el ángulo entre el campo magnético y el eje c para dos temperaturas, por encima y por debajo de $T_c(\mu_0 H = 0)$. Se puede ver que no hay mínimos extras como los observados en el caso de FeSe con mezcla de fases en el capítulo 4 debidos al anclaje de vórtices en defectos correlacionados. Por otro lado, al ser tan angosta la transición en β -FeSe y ser anisotrópico, la dependencia angular para una dada temperatura no está

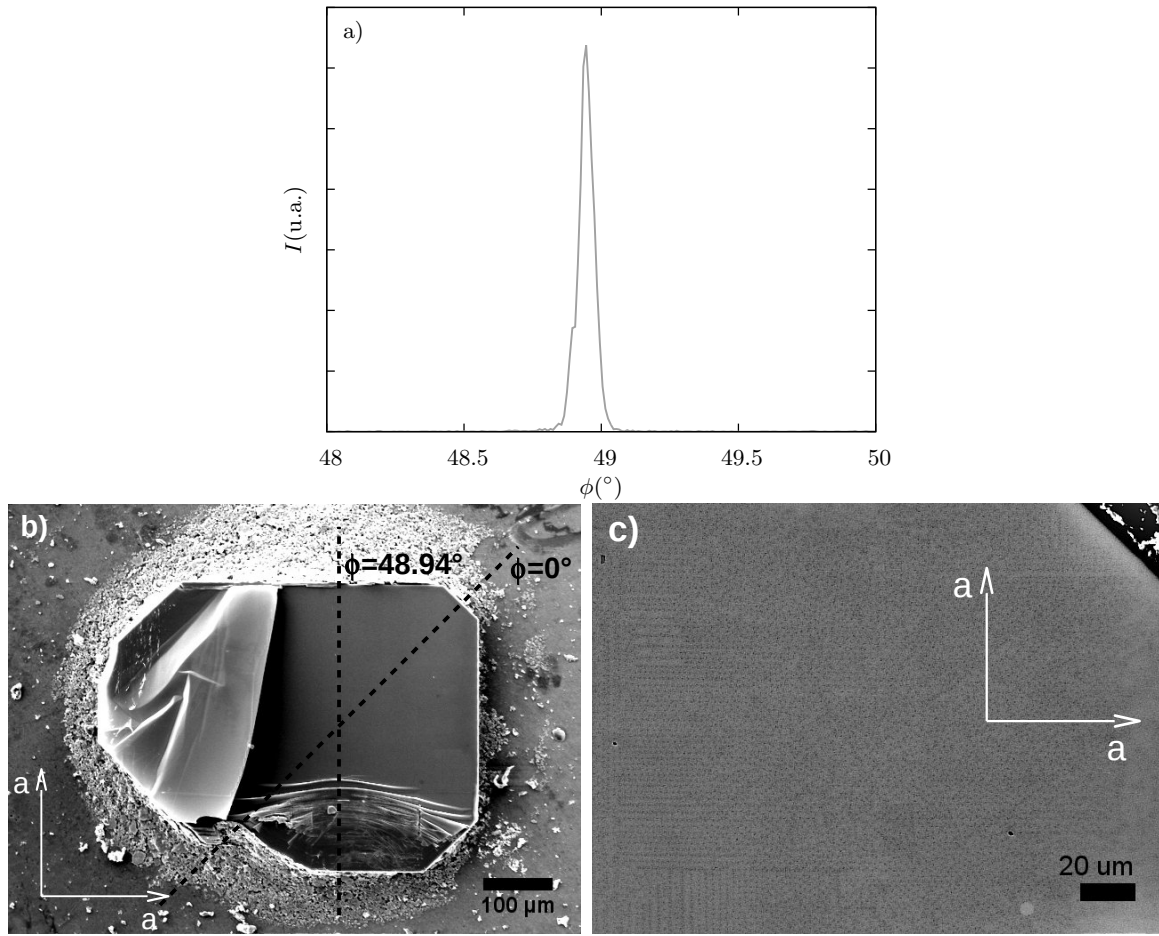


Figura 7.4: a) Barrido ϕ para $\chi=90^\circ$ y $2\theta=48.28^\circ$, es decir, el plano (200). b) Definición del ángulo $\phi=0^\circ$ respecto de los lados del cristal. También se indica $\phi=48.94^\circ$ que corresponde al máximo del barrido ϕ . Esto indica la dirección de los ejes cristalinicos en el plano de la muestra como se esquematiza en el recuadro inferior. c) Foto tomada con el SEM de la decoración magnética del cristal de b). Se indica la dirección del eje a . Las mediciones de decoración magnética fueron realizadas por el Dr. Raúl Cortés Maldonado.

completamente en el estado de vórtices. Esto se refleja en que la dependencia angular es la del estado normal, como se puede comparar con la curva de $25.0(1) \text{ K}$, con solo una estrecha región angular donde el material es superconductor con $\rho=0$. Ambas regiones (estado normal y superconductor con $\rho=0$) están separadas por una zona estrecha donde domina el estado de vórtices. Los posibles defectos correlacionados en β -FeSe, donde no hay mezcla de fases, son los planos que forman las maclas como se vio en la sección anterior. Sin embargo, para ver el anclaje de los vórtices en esta clase de defectos se deberían realizar pruebas a campos bajos para que la zona de $H \parallel c$ se encuentre por debajo de la transición superconductora a ese campo.

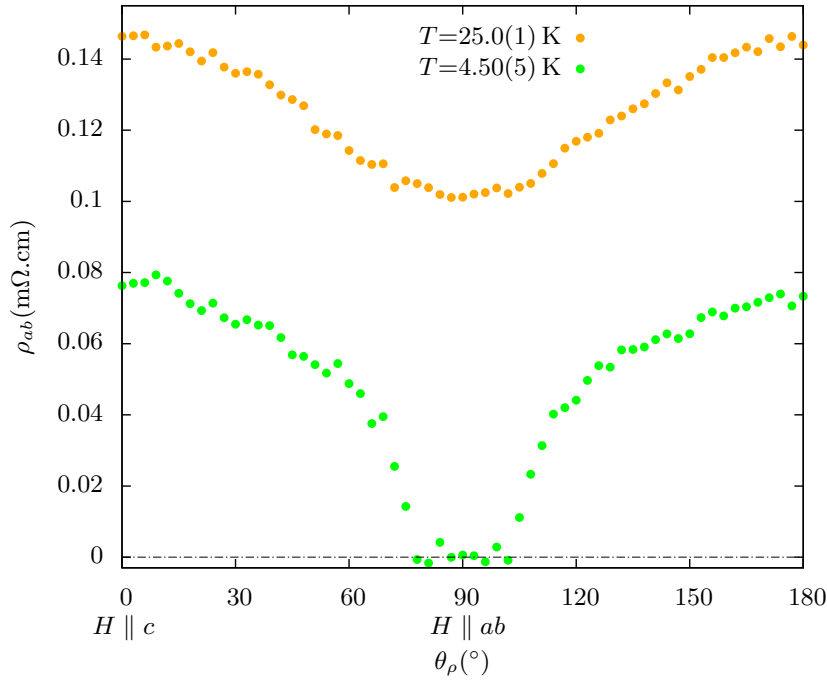


Figura 7.5: Resistividad del plano ab en función del ángulo entre el campo magnético y la normal al plano de la muestra para $\mu_0 H = 16$ T y $T = 4.50(5)$ y $25.0(1)$ K.

7.3 Efecto de la presión externa en el estado superconductor

7.3.1 Temperatura crítica

Como se vio en el capítulo 1, la temperatura crítica superconductora depende fuertemente de la presión hidrostática. Por lo tanto, se hicieron varias pruebas para ver si las distintas formas de anclar térmicamente la muestra al sustrato modificaba la T_c . Para esto, se realizaron mediciones de la magnetización en función de la temperatura para el mismo cristal anclado térmicamente con distintos pegamentos al portamuestra del SQUID. Se utilizaron tres configuraciones, la muestra pegada con barniz *GE7031*, con grasa *Apiezon N* o sostenida con teflon. En el último caso, la muestra queda más libre y el teflon solo cumple la función de evitar el movimiento del cristal durante la medición. En la figura 7.6 se muestra que la T_c efectivamente es más alta cuando el cristal está mejor pegado al portamuestra. Es importante notar que esto no se puede deber a diferencias de acople térmico. En el SQUID la regulación de la temperatura es por flujo de helio, por lo que no debería ser tan importante el anclaje de la muestra al sustrato. Por otra parte, en los casos de la muestra mejor pegada al sustrato también se observa un ensanchamiento de la transición debido a inhomogeneidades en la presión y por lo tanto en la T_c . No es un corrimiento rígido como se podría esperar de un desacople térmico.

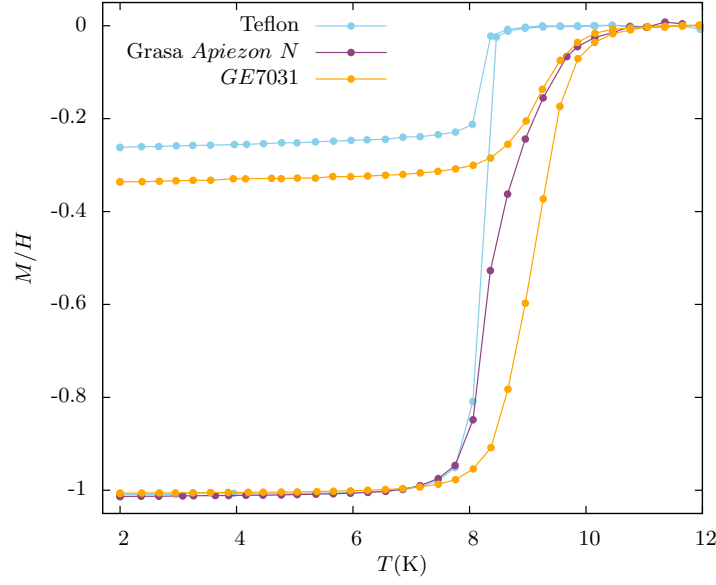


Figura 7.6: Magnetización en función de la temperatura para procesos ZFC y FC con un campo magnético de 1 mT perpendicular al plano del cristal. Se muestra la variación de T_c , al pegar el cristal con distintos materiales al portamuestras. En todos los casos se tuvo en cuenta al factor demagnetizante.

De la literatura[119] se obtiene que la temperatura crítica aumenta con presión a un ritmo de 5.8 K/GPa. Esto implica que si la muestra sostenida con teflon corresponde a $P=0$, la grasa *Apiezon N* y el GE7031 ejercen una presión efectiva de 0.24 GPa y 0.26 GPa, respectivamente. Este es un dato a tener en cuenta en todas las mediciones, ya que por un lado, se necesita un buen anclaje térmico sobre todo en los crióstatos para medir resistividad, pero por otro lado, es importante medir las propiedades de la muestra sin tensionar.

7.3.2 Corriente crítica

Se realizaron mediciones de magnetización en función del campo magnético para las tres configuraciones del caso anterior. De esta manera se puede obtener la dependencia en presión de la corriente crítica.

En la figura 7.7 se muestra la magnetización en función del campo magnético para $T=1.80(2)$ K que presenta un comportamiento típico de un superconductor tipo II. A campos bajos se observa una zona lineal, que es reversible y corresponde al estado Meissner. Mientras que en el estado de vórtices, la magnetización muestra un comportamiento no reversible. A partir de la diferencia entre la magnetización de las ramas aumentando y disminuyendo el campo magnético, se calcula la corriente crítica, que está dada por el modelo de estado crítico de Bean,

$$J_c = \frac{20\Delta M}{tw^2(l - \frac{w}{3})}. \quad (7.4)$$

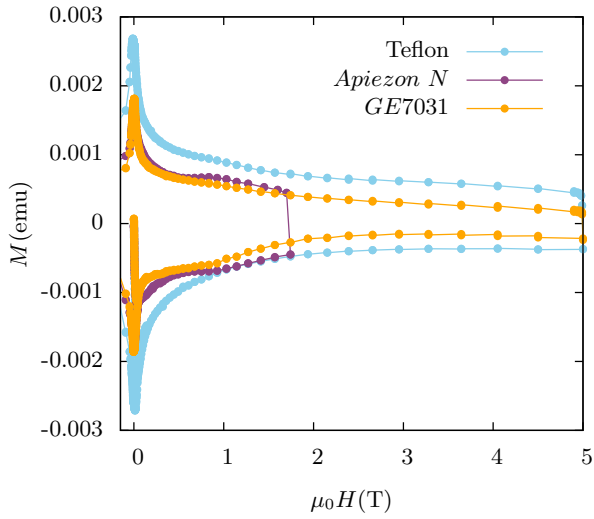


Figura 7.7: Magnetización en función del campo magnético para $T=1.80(2)$ K y distintas formas de pegar el cristal al portamuestras.

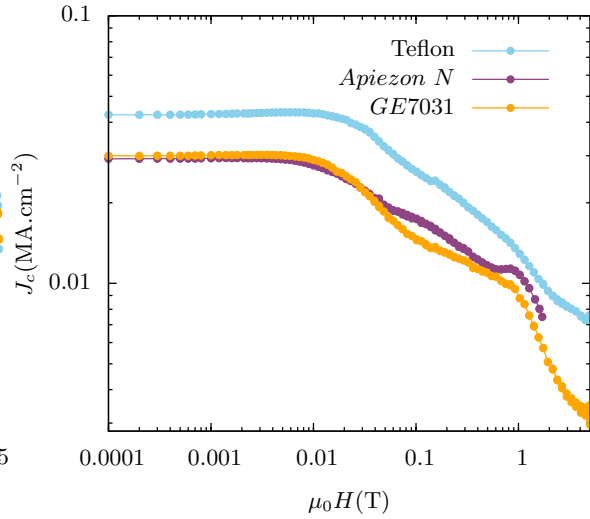


Figura 7.8: Corriente crítica en función del campo magnético para $T=1.80(2)$ K para los tres casos de la figura 7.7.

Donde ΔM es la diferencia entre las ramas de la magnetización y t , w y l son parámetros geométricos de la muestra. En el caso del cristal de la figura 7.7, $t=6.8(1)\times 10^{-3}$ cm, $w=6.1(1)\times 10^{-2}$ cm y $l=6.8(1)\times 10^{-2}$ cm.

La corriente crítica para los tres casos en estudio se muestra en la figura 7.8. El caso del teflon tiene una corriente crítica mayor respecto de la muestra pegada con *GE7031* o grasa *Apiezon N*. Debido a que J_c crece al disminuir la temperatura, por la menor movilidad de los vórtices, se podría esperar que la corriente crítica a $T=1.80(2)$ K sea mayor para la configuración que tiene mayor T_c . Sin embargo, está sucediendo justo lo contrario. Esto se puede deber a que en la transición estructural en $T\sim 90$ K se forma una estructura de maclas que es sensible a la presión externa. En $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$ se ha visto que el aplicar una presión ayuda a disminuir el número de maclas[122]. Por lo tanto, se espera que, los cristales pegados con *GE7031* o *Apiezon N* tengan menos maclas que los sostenidos con teflon. Esto va a generar menos centros de anclaje y por lo tanto, la corriente crítica va a ser menor aunque tengan una mayor T_c . Por otro lado, al aplicar una presión mayor ($P > 0.41$ GPa) en la referencia [123] muestran que la corriente crítica aumenta con la presión. Esto puede estar relacionado con que el aumento en la temperatura crítica es más importante que el cambio en la estructura de maclas. Sin embargo, sería interesante realizar experimentos en un rango más amplio de presiones para ver cómo es el cambio entre la zona gobernada por la estructura de maclas a la zona gobernada por el cambio en la temperatura crítica superconductor.

7.4 Conclusiones

El estudio del campo crítico revela que, del estado superconductor participan varias bandas al igual que se había visto en el estado normal.

Por otro lado, la técnica de decoración magnética permite distinguir que los vórtices se anclan en defectos que forman líneas perpendiculares entre si. Esto puede estar relacionado con la estructura de maclas que se origina al atravesar la transición estructural en $T_s \sim 90$ K. Esta estructura es muy sensible a la presión externa aplicada y la modificación de los centros de anclaje se ve reflejada en la corriente crítica. Además, la temperatura crítica cambia notablemente al pegar la muestra con distintos materiales al sustrato debido a la presión que ejercen sobre esta. Este es un punto a tener en cuenta en todas las mediciones para obtener el comportamiento propio de β -FeSe y no del material tensionado.

Capítulo 8

Sustituciones en β -FeSe

En este capítulo se van a estudiar sustituciones isoelectrónicas en el lugar del selenio. Al reemplazar selenio por azufre o telurio se está ejerciendo una presión química en el material. Esto puede generar desorden y traer consecuencias en la estructura de bandas y por lo tanto, cambiar las propiedades de transporte. Como se mencionó en el capítulo 1, el reemplazar selenio por telurio en bajas concentraciones es una presión química negativa. En este caso, el telurio tiene mayor tamaño que el selenio y por lo tanto, se produce una expansión de la red cristalina. Por otro lado, introducir una baja concentración de azufre en la red de β -FeSe se traduce en una presión química positiva, ya que tiene menor tamaño que el selenio. En ambos casos, se estudian sustituciones en bajas proporciones dado que se quiere investigar cómo afecta la presión química a la transición estructural y a la temperatura crítica superconductora.

8.1 Caracterización estructural

Se crecieron monocristales con una composición nominal de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x=0.1$ y 0.2 y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x=0.1$. Se utilizó el método de transporte gaseoso para el crecimiento de los monocristales al igual que en el caso de β -FeSe. Los detalles del método se explican en el capítulo 3.1.2. La composición promedio medida con la técnica EDS para las muestras con telurio es de $x=0.025(6)$ y $0.064(9)$ para el primer y segundo caso, respectivamente. Mientras que en el caso del azufre, la composición promedio es $x=0.034(1)$. Por lo tanto, no se logró que todo el telurio ni el azufre disponible ingresen en la red cristalina. En la figura 8.1 se muestran fotos de cristales típicos de cada composición. Los cristales de composición nominal $\text{FeSe}_{0.9}\text{S}_{0.1}$ son los de mayor tamaño, mientras que cuanto más telurio tienen, menor es el tamaño obtenido.

El difractograma de RX para un cristal representativo de cada material se presenta en la figura 8.2. En todas las muestras se observan reflexiones correspondientes solamente a la familia de planos $(00l)$ de la fase tetragonal. En la reflexión correspondiente

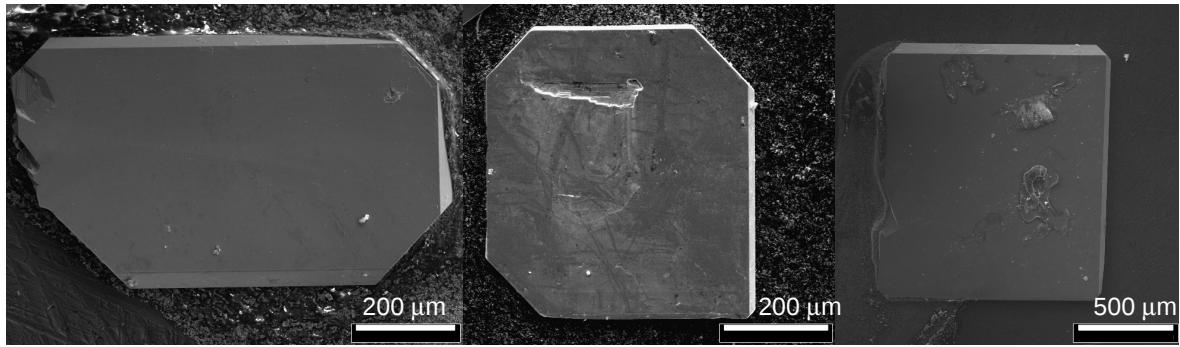


Figura 8.1: Fotos de cristales típicos de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con composición nominal de $x=0.1$ (izquierda) y 0.2 (centro) y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x=0.1$ (derecha). Las imágenes se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (SEM).

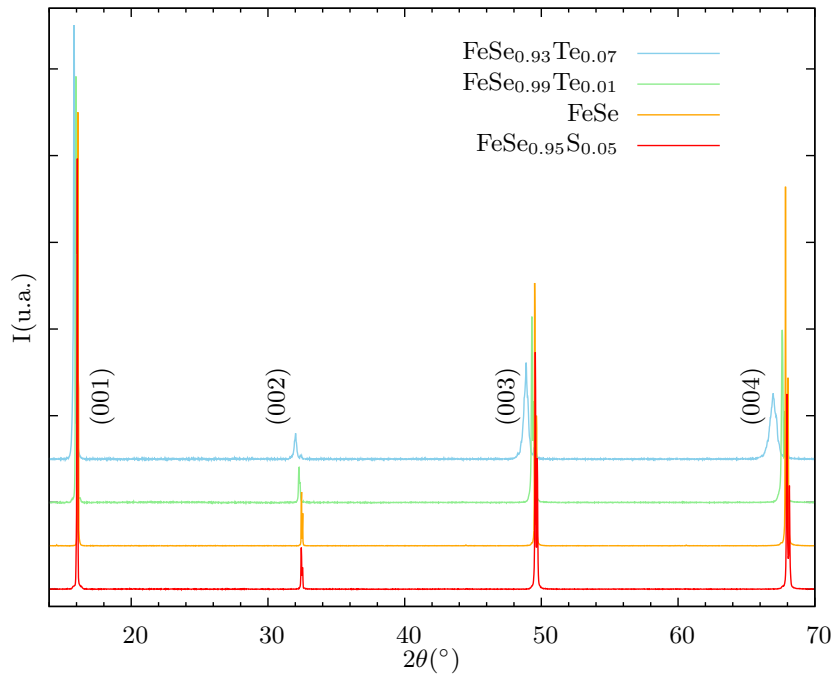


Figura 8.2: Difractograma de RX para cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$, FeSe y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$.

al plano (004), se alcanza a ver claramente el desfase en ángulo para las distintas composiciones debido a la diferencia en el parámetro de red. En la figura 8.3 se muestra el parámetro de red c en función de la composición, al cual se lo obtuvo como se indica en el capítulo 3.2.1 para monocristales. Para incluir todas las sustituciones en una misma figura, se graficó el parámetro de red c en función de x para $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ y de $-x$ en el caso de $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$. Se puede observar que reemplazar selenio por telurio se traduce en un incremento del parámetro de red, lo que equivale a una presión negativa. Por otro lado, el reemplazar selenio por azufre hace que el parámetro de red disminuya y por lo tanto, se lo pueda considerar como una presión positiva. En las muestras con telurio se observan valores del parámetro de red que están por fuera de lo esperado para su composición, a estos datos se los resalta en cuadrados grises. En varios casos

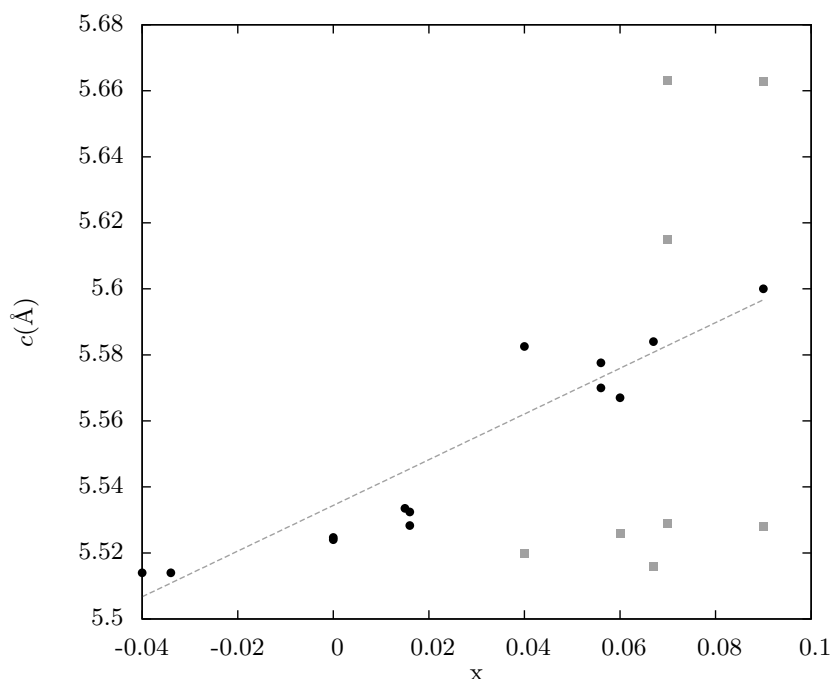


Figura 8.3: Parámetro de red c en función de la concentración de telurio (x) o azufre ($-x$).

el mismo cristal contiene zonas con diferentes parámetros de red. Esto se debe a la cercanía de una zona donde no se forman cristales con una sola composición, sino que se separa en dos fases tetragonales, una rica y otra pobre en telurio, ver capítulo 1. En la referencia [26], a esta región se la denomina zona de miscibilidad.

8.1.1 Tratamiento térmico para $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$

Para tratar de homogeneizar la composición en las muestras con mayor contenido de telurio se realizó un recocido. Se colocaron varios cristales en un sobre de tantalio y este a su vez en otro sobre más grande con polvo de $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$. A este conjunto se lo colocó en una ampolla de cuarzo evacuada. Los sobres de tantalio cumplen varias funciones, por un lado, evitan que los cristales se dispersen cuando se le realiza vacío a la ampolla. Además, aumenta la presión de vapor localmente y así se minimiza la pérdida de selenio en la superficie, que es el elemento que tiene mayor presión de vapor. Por otro lado, debido a la alta temperatura de fusión del tantalio ($T_{\text{fusión}}=3017^\circ\text{C}$) se espera que no reaccione químicamente con los cristales de $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$. Para el tratamiento térmico, se colocó la ampolla en el horno tubular a una temperatura de 400°C durante 10 días. Finalizado este periodo se templó la ampolla en agua.

En la figura 8.4 se muestra la difracción de RX para el caso de un cristal de $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$, antes y después del recocido. Antes del recocido, se observan que las reflexiones están separadas en dos, lo que significa que hay dos regiones del cristal con distintos parámetros de red. Se señala con una flecha la posición de la reflexión de

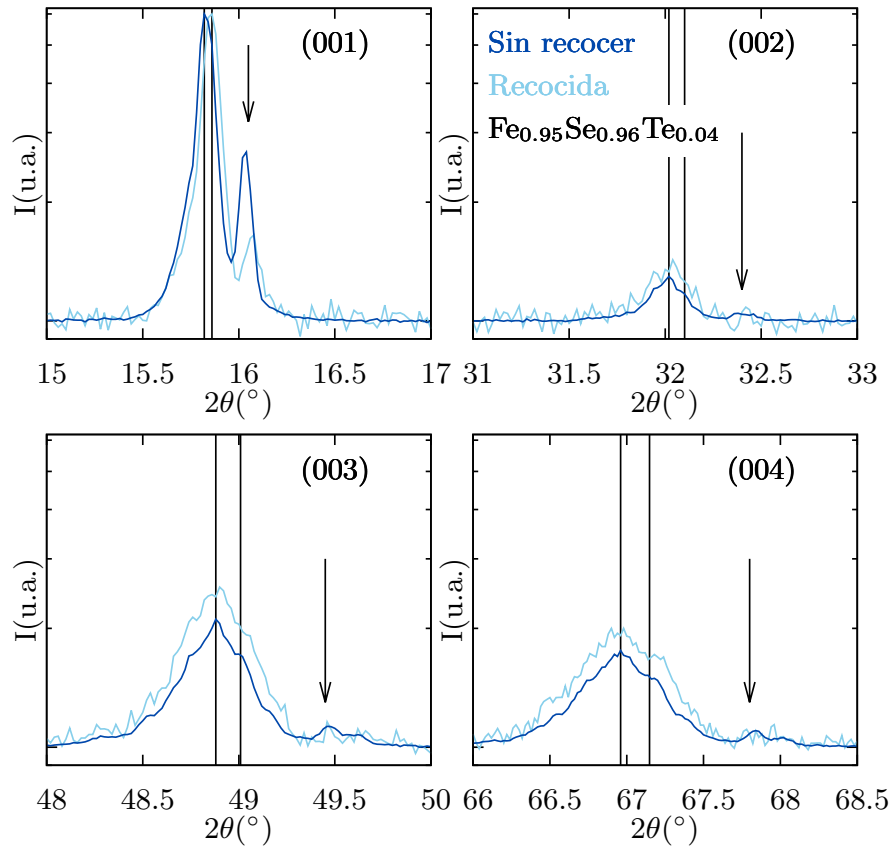


Figura 8.4: Difractograma de RX para $\text{Fe}_{0.95}\text{Se}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ antes y después del recocido. Las líneas verticales muestran las posiciones de las reflexiones principales correspondientes a las líneas del cobre $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$. Las flechas indican la posición de la reflexión espuria de menor intensidad. La escala vertical es la misma para los cuatro paneles.

menor intensidad, además se muestran las posiciones correspondientes a las líneas $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu. Por otro lado, esta separación no se observó en las mediciones de la composición. Esto puede deberse a que EDX es una técnica superficial y no da una idea de la composición general del cristal o a que no se realizaron la suficiente cantidad de mediciones en un mismo cristal para poder observar la diferencia. Sin embargo, luego del recocido, la composición se hizo más homogénea ya que se ve principalmente una sola reflexión de la familia (00 l). Por otro lado, la composición antes y después del recocido cambió levemente de $\text{FeSe}_{0.96}\text{Te}_{0.04}$ a $\text{FeSe}_{0.93}\text{Te}_{0.07}$ en la muestra recocida.

En la figura 8.5 se muestra la resistividad antes y después del recocido, en diferentes cristales. Se observa que el recocido mejoró las propiedades del estado normal y superconductor de las muestras de $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$. La temperatura crítica superconductor aumentó de 7.5(2) K a 8.9(2) K en la muestra recocida. Aunque la transición estructural se encuentra desdibujada para el cristal recocido, en la derivada se observa que aumenta de 78(1) a 86(1) K, como se muestra en el recuadro de la figura 8.5. Finalmente, también aumenta el RRR definido como $R(270\text{ K})/R(10\text{ K})$ de 7.6 a 11.6. Este parece ser un buen camino para obtener cristales con buenas propiedades en el estado

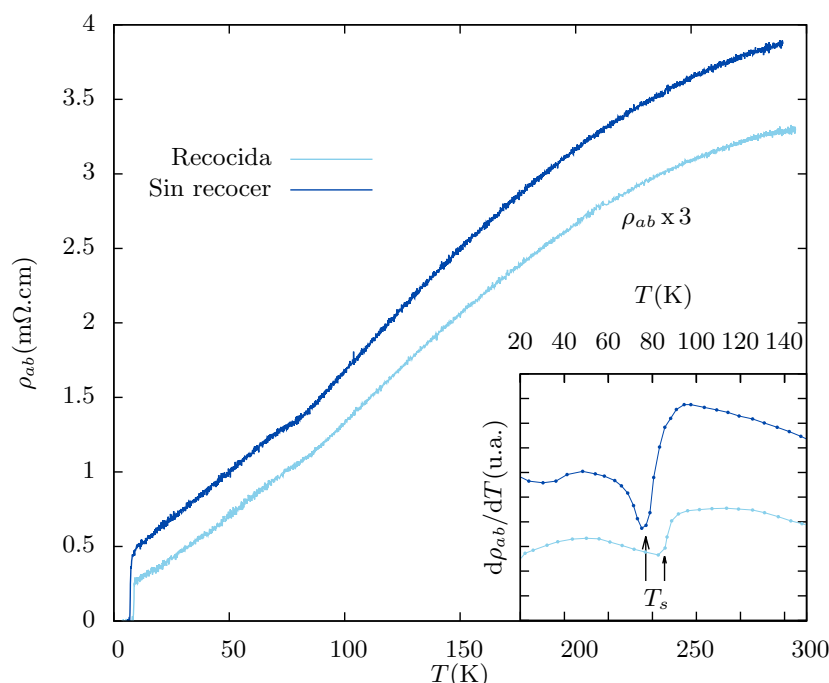


Figura 8.5: Resistividad del plano ab en función de la temperatura para dos muestras de $\text{FeSe}_{0.8}\text{Te}_{0.2}$ con y sin recocido. *Recuadro* : Derivada de la resistividad en función de la temperatura. La flecha indica la temperatura de la transición estructural en cada caso.

normal y superconductor cada vez con mayor contenido de telurio.

8.2 Propiedades de transporte

En la figura 8.6 se muestra la resistividad del plano ab sin campo magnético aplicado en función de la temperatura para distintas concentraciones de telurio o azufre. Solo en el caso de $x=0.07$ se presentan mediciones de un cristal con el proceso de recocido descrito en la sección anterior. Al igual que en el caso de $\beta\text{-FeSe}$, en todas las muestras se observa la transición estructural, pero a una temperatura levemente menor al realizar cualquiera de las dos sustituciones. Estas temperaturas se indican con una flecha en la figura 8.6. El valor de la resistividad disminuye sistemáticamente al aplicar presión química. Sin embargo, la diferencia entre los valores de las resistividades está dentro de la incerteza que hay en los parámetros geométricos de las muestras. En la literatura se ha visto que la resistividad en la fase tetragonal es muy dependiente de la presión hidrostática aplicada[119] y se lo atribuye a un sistema blando de electrones. Por otro lado, esto no sucede así en la fase ortorrómbica, donde el sistema no se ve afectado por la presión. La diferencia del valor de la resistividad entre muestras con distinta composición no depende fuertemente de la temperatura y por lo tanto, parece no ser equivalente a aplicar presión química a $\beta\text{-FeSe}$. Sin embargo, se deberían hacer estudios con los parámetros geométricos mejor definidos o con otro método para terminar de

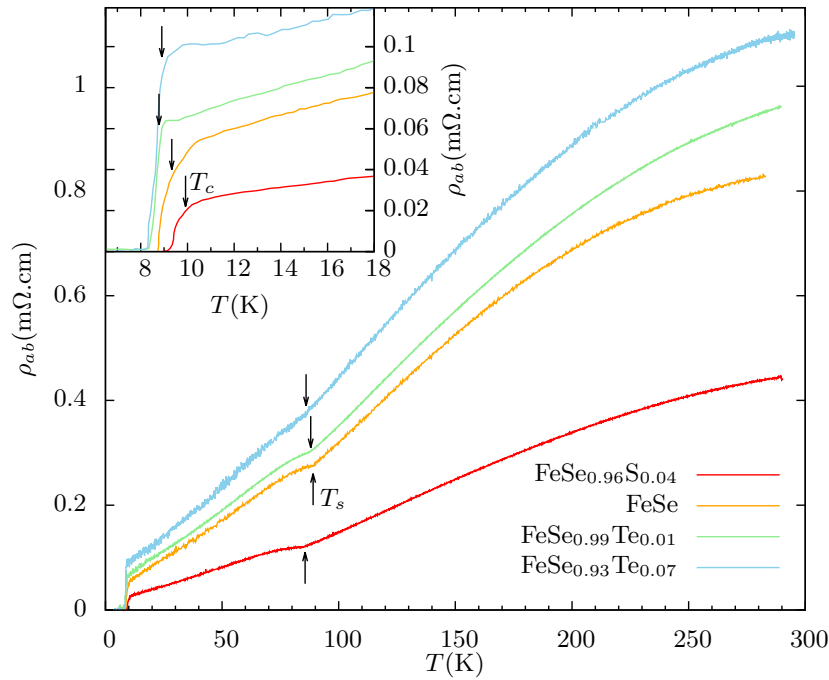


Figura 8.6: Resistividad en función de la temperatura para $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x=0, 0.01$ y 0.07 y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x=0.04$. La flecha indica la temperatura de la transición estructural, T_s . *Recuadro:* Detalle de la transición superconductora para los cristales del panel principal. Se indica con una flecha la temperatura de la transición superconductora.

definir si el cambio de la resistividad con presión química es intrínseco o no.

Al reemplazar selenio por azufre se observa un incremento en la temperatura de la transición superconductora. Esto se encuentra de acuerdo con lo que sucede al aplicar presión a β -FeSe, T_c aumenta, mientras que T_s disminuye[119]. Por otro lado, T_c disminuye al reemplazar selenio por telurio, como se muestra en el recuadro de la figura 8.6. Sin embargo, en el capítulo 4 habíamos visto que al reemplazar selenio por telurio en mayores proporciones, la temperatura de la transición superconductora aumentaba con un máximo en $x\sim 0.4$. Esta discrepancia se puede entender estudiando los resultados de la literatura en láminas delgadas[28]. Con esta forma de crecimiento del material se puede cubrir todo el rango de concentraciones de telurio, incluso la zona de miscibilidad. Allí observan que para bajas concentraciones, T_c tiende a bajar o permanecer constante, mientras que aumenta rápidamente una vez dentro de la zona de miscibilidad. Por lo tanto, nuestros resultados están en buen acuerdo con lo observado en películas delgadas con telurio, ya que los cristales del capítulo 4 se ubican de un lado de la zona de miscibilidad y los que se estudian en este capítulo se encuentran del otro.

En la figura 8.7a) se compara la resistividad en el plano ab para distintos contenidos de telurio o azufre con campo magnético aplicado perpendicular a la superficie del cristal. Por debajo de la temperatura de la transición estructural se observa magnetorresistencia positiva para $H\parallel c$ para todas las sustituciones estudiadas. En la figura 8.7b) se compara la magnitud de la magnetorresistencia para las distintas sustituciones

en función de la temperatura normalizada por el valor de la temperatura de la transición estructural. Los cristales tienen valores similares de magnetorresistencia, sin embargo, se observa que al aplicar presión química estos valores aumentan levemente. Por otro lado, los valores más altos de la magnetorresistencia se obtienen para las muestras con mayor RRR. En la tabla 8.1 se presenta el RRR para los distintos cristales, el cual es independiente de los factores geométricos. Por lo tanto, la disminución de la magnetorresistencia puede estar más relacionada con la calidad de las muestras y no con la presión química que provoca el hacer una sustitución.

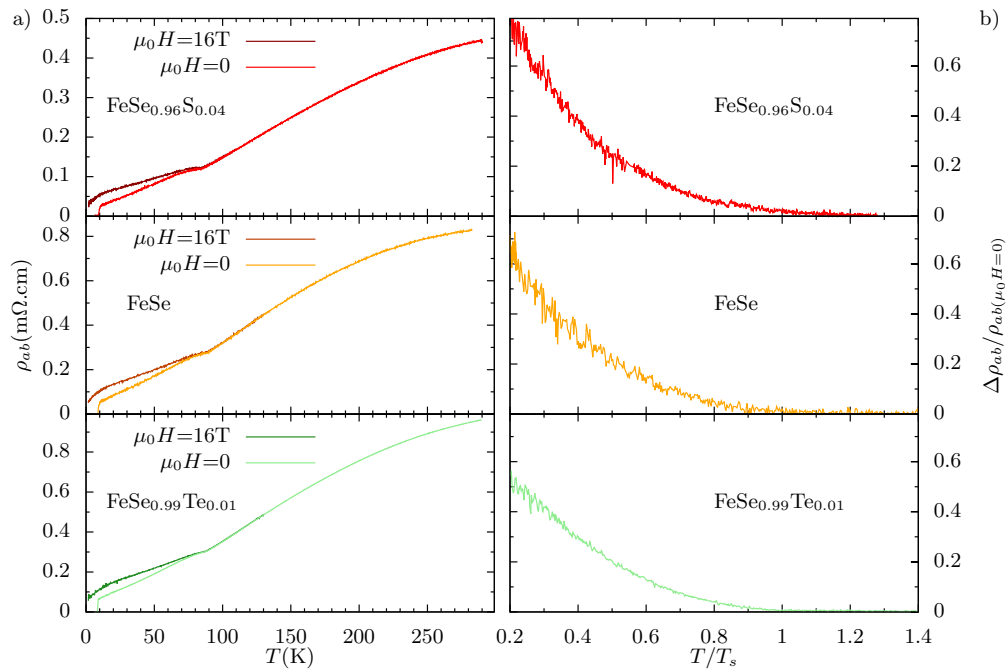


Figura 8.7: a) Resistividad del plano ab en función de la temperatura para $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x=0, 0.01$ y 0.07 y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x=0.04$ para $\mu_0 H=0$ y $\mu_0 H=16$ T. b) Magnetorresistencia, $\Delta\rho/\rho(\mu_0 H=0)=(\rho(\mu_0 H)-\rho(\mu_0 H=0))/\rho(\mu_0 H=0)$, en función de la temperatura reducida, T/T_s , para los mismos cristales del panel a).

Composición	$\text{FeSe}_{0.96}\text{S}_{0.04}$	FeSe	$\text{FeSe}_{0.99}\text{Te}_{0.01}$	$\text{FeSe}_{0.93}\text{Te}_{0.07}$
RRR	16.5	14.8	13.9	11.6

Tabla 8.1: *Residual Resistivity Ratio* definido como $\text{RRR}=\text{R}(270\text{ K})/\text{R}(10\text{ K})$, para las muestras estudiadas en las figuras 8.6 y 8.7.

8.3 Estado superconductor

8.3.1 Campo crítico

En la figura 8.8 se muestra el campo crítico para los cristales con distintos contenidos de telurio o azufre para $H \parallel ab$ y $H \parallel c$. En línea de trazos se muestra el comportamiento esperado para un sistema de una sola banda, utilizando el modelo WHH, ver ecuación 7.1. En todos los casos se observa que para $H \parallel c$, el ajuste está por debajo de los valores medidos. En el capítulo 7 a esto se lo había asociado a un comportamiento multibanda. Por otro lado, para $H \parallel ab$, el ajuste está por encima de los datos medidos, lo que hace necesario tener en cuenta al paramagnetismo de Pauli. Al campo crítico lo vamos a estudiar con un modelo de una sola banda, ya que como se vio anteriormente, el modelo de dos bandas tiene muchos parámetros libres y son muy importantes los puntos a altos campos y bajas temperaturas. En este caso no hay una densidad de puntos suficientes como para hacer un buen ajuste. Sin embargo, ante cambios tan pequeños en la composición no hay un cambio apreciable del comportamiento del campo crítico como se muestra en la tabla 8.2.

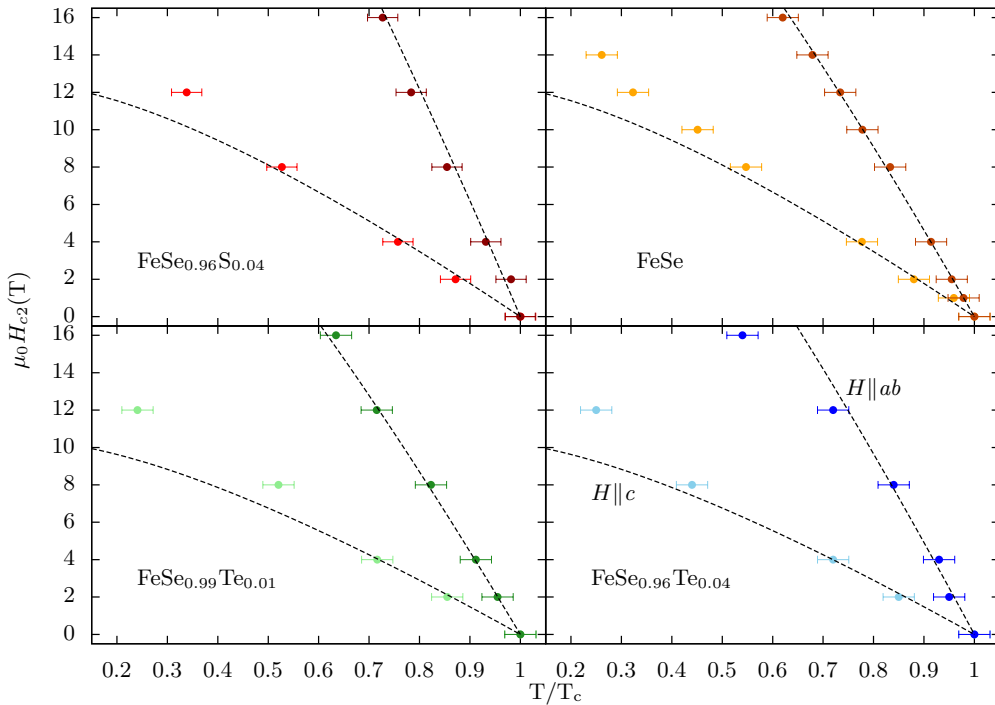


Figura 8.8: Campo crítico en función de la temperatura para $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x=0, 0.01$ y 0.04 y $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x=0.04$.

Composición	FeSe _{0.96} S _{0.04}	FeSe	FeSe _{0.99} Te _{0.01}	FeSe _{0.96} Te _{0.04}
$\mu_0 H_{c2\parallel c}(0)$	12(1)	12(2)	10(1)	10(1)
$\mu_0 H_{c2\parallel ab}(0)$	44(4)	35(4)	31(4)	35(4)

Tabla 8.2: Extrapolación del campo crítico para $T \rightarrow 0$ utilizando el modelo WHH para dos direcciones del campo magnético aplicado, $H \parallel ab$ y $H \parallel c$.

8.3.2 Decoración magnética

Hay estudios que indican una importante disminución de la longitud de penetración con el contenido de azufre, de $\lambda_L(0)=446$ nm en FeSe a $\lambda_L(0)=372$ nm en FeSe_{0.96}S_{0.04}[30]. Esto va a facilitar la visualización de la red de vórtices con decoración magnética en los cristales con azufre. En el marco de la estadía post-doctoral del Dr. Raúl Cortés Maldonado bajo la dirección de la Dra. Yanina Fasano, se hicieron decoraciones magnéticas con muy buenos resultados en las muestras con azufre.

En la figura 8.9 se muestra una foto tomada en el microscopio electrónico de barrido donde se alcanza a distinguir la posición de vórtices individuales. Para obtener esta imagen se utilizó la técnica de decoración magnética a una temperatura de 4.1 K y un campo magnético de $\mu_0 H=0.5$ mT. Las líneas verticales y horizontales que se observan en la foto corresponden a las maclas, donde se modifica el anclaje de los vórtices, al igual que en el caso de β -FeSe. Por otro lado, del estudio de la red de vórtices se observa una mezcla de simetrías tetragonal y hexagonal, siendo esta última la que se espera para un superconductor isotrópico[124]. Estos estudios continúan en proceso para verificar si la simetría tetragonal es un comportamiento intrínseco del material como ya se ha visto en otros materiales como CeCoIn₅, V₃Si, entre otros[124] o se debe a que la gran cantidad de maclas está imponiendo una simetría en la red.

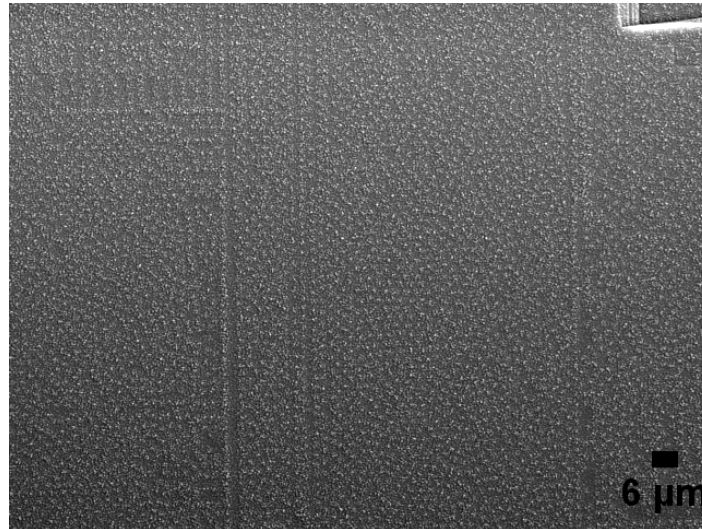


Figura 8.9: Foto de la posición de los vórtices obtenida mediante decoración magnética para un cristal de FeSe_{0.96}S_{0.04}.

8.4 Diagrama de fases

Para construir el diagrama de fases se utilizan las definiciones que se esquematizan en la figura 8.10. T_c está definida por el *onset* de la transición superconductora como se muestra en el recuadro de la figura 8.10. Por otro lado, T_s está dada por un cambio abrupto en la derivada de la resistividad. Además, se obtiene una estimación del cambio de comportamiento de lineal a térmicamente activado de la resistividad, que se había estudiado en β -FeSe en el capítulo 6. A T^* se lo define como la temperatura a la cual se anula la extrapolación lineal de la derivada de la resistividad.

En la figura 8.11 se muestra el diagrama de fases en función del contenido de telurio, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x > 0$, y del contenido de azufre, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x < 0$. Solo se estudian la transición estructural y la superconductora en esta figura. Mientras que T_c cambia levemente con las sustituciones, T_s tiene un máximo bien marcado para β -FeSe. La tendencia de la temperatura de la transición estructural en función del contenido de telurio indica que la fase ortorrómbica desaparece en la zona de miscibilidad. A esta zona, donde no se han podido obtener cristales, se la resalta en gris en el diagrama de fases. Obtener cristales allí sería muy interesante, ya que como se describe en el capítulo 1, se podría estudiar la competencia entre la fase ortorrómbica con la fase superconductora dado que es donde las dos transiciones van a tener temperaturas críticas

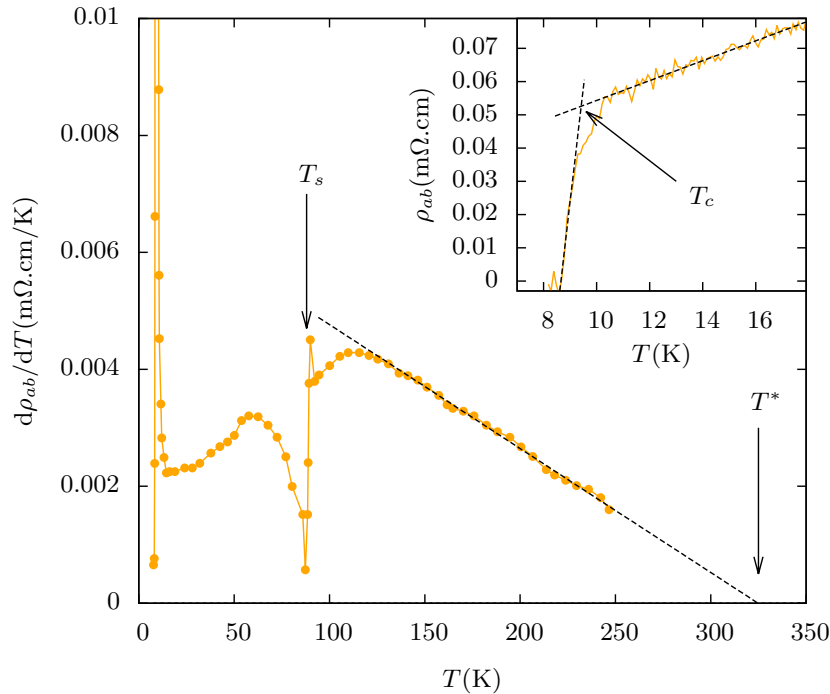


Figura 8.10: Derivada de la resistividad en función de la temperatura para un cristal de β -FeSe. Se muestran las definiciones de T_s y T^* utilizadas para construir el diagrama de fases. *Recuadro* : Resistividad del plano ab en función de la temperatura. Se indica la definición de la temperatura crítica superconductora, T_c .

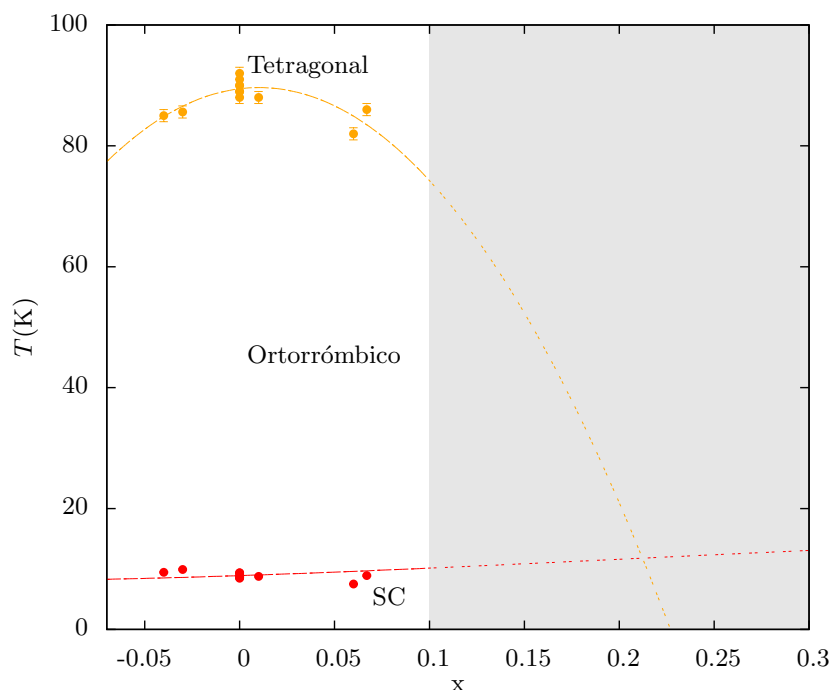


Figura 8.11: Diagrama de fases en función del contenido de teluro, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x > 0$, y del contenido de azufre, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x < 0$. La zona sombreada indica el rango en x donde no se han podido obtener cristales. Las líneas punteadas son una guía para el ojo. En el caso de T_c , para dibujar la línea punteada se tiene en cuenta los valores de temperatura crítica para $x > 0.3$ como se ve en la figura 8.12. La barra de error en T_c se encuentra dentro del tamaño del punto.

similares. Por un lado, se podría esperar un máximo de T_c donde desaparece la transición estructural, como se ha visto en otros superconductores basados en hierro[14]. Por otra parte, para varios superconductores, como $\text{LaFeAsO}_{1-x}\text{H}_x$, KFe_2Se_2 , $\text{TiNi}_2\text{Se}_{2-x}\text{S}_x$ y FeSe bajo presión hidrostática[19], se observaron dos domos superconductores. En el caso de FeSe con presión aplicada, los domos están separados por $T_s \rightarrow 0$ [40]. Todavía no hay un consenso a cerca de las diferencias y similitudes en estos dos domos para todos los superconductores basados en hierro que presentan esta propiedad.

Finalmente, en la figura 8.12 se muestra el diagrama de fases completo, donde además de los cristales estudiados en este capítulo, se han incluido los resultados de T_c y T^* de las muestras con mezcla de fases del capítulo 4. Por otro lado, también se marca la zona donde no se han podido obtener cristales mediante ninguno de los métodos de crecimiento utilizados. Cabe aclarar que, la temperatura T^* indica el cambio de comportamiento de metálico a térmicamente activado y no una transición de fases. Además, como ya se vio en el capítulo 6, el valor del máximo en la resistividad depende de la dirección de la corriente. En el caso del diagrama de fases corresponde a la corriente en el plano del cristal, sin embargo, se había visto que en el caso de la corriente en el eje c , la línea del cambio de comportamiento se encontraría a temperaturas menores. Se encuentra una dependencia cuadrática de T^* con el contenido de teluro o azufre o lo que sería equivalente, con la presión química. La disminución de esta

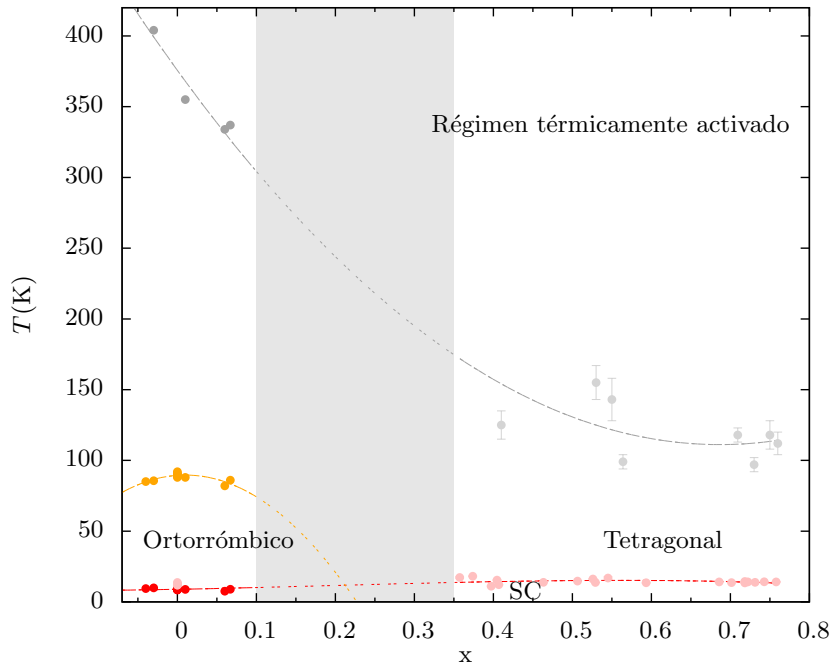


Figura 8.12: Diagrama de fases en función del contenido de teluro, $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x > 0$, y del contenido de azufre, $\text{FeSe}_{1-x}\text{S}_x$ con $x < 0$. Se incluyen resultados de los cristales del capítulo 4 en color claro. La zona sombreada indica el rango en x donde no se han podido obtener cristales. Las líneas punteadas son una guía para el ojo.

temperatura con el contenido de teluro se puede deber a una combinación de dos factores. Por un lado, una disminución en el valor del *pseudo-gap* con teluro se reflejaría en una disminución de la temperatura del máximo. Por otro lado, si el valor de *pseudo-gap* se mantiene aproximadamente constante pero las muestras con mayor contenido de teluro son peores metales, también se observaría una disminución del valor de T^* . Este último caso es consistente con que el origen del *pseudo-gap* esté relacionado al acoplamiento espín-órbita[49], debido a que su valor no debería cambiar demasiado al reemplazar selenio por teluro ya que está vinculado solo a las bandas asociadas a los orbitales del hierro. Esquemas de estas posibilidades se muestran en el apéndice D.

8.5 Conclusiones

La sustitución de selenio por teluro actúa como una presión negativa aumentando el parámetro de red, mientras que el azufre actúa de forma inversa. Al acercarse en composición a la zona de miscibilidad se obtienen cristales de menor tamaño y con mezcla de composiciones. Sin embargo, el recocido fue muy útil para mejorar la calidad de las muestras con teluro.

Al realizar cualquier sustitución se observa una disminución en la temperatura de la transición estructural. La cual parece desaparecer en la zona donde no se pueden obtener cristales. Esto va a imposibilitar el análisis de la competencia entre la fase

ortorrómica con la fase la superconductora. Estudios en esta zona parecen decisivos para definir si hay dos domos superconductores con distintas características o solo uno con el máximo a la temperatura donde se anula la transición estructural.

Por otro lado, la temperatura del cambio de comportamiento hacia un régimen térmicamente activado disminuye al incrementar el contenido de telurio. Este comportamiento pone en evidencia que el material es un semimetal y que el cambiar el contenido de telurio puede afectar al valor del *pseudo-gap*, pero sobre todo a la metalicidad del compuesto.

Capítulo 9

Conclusiones

A lo largo de esta tesis se estudiaron propiedades de transporte en el estado normal y superconductor de cristales de la familia de FeSe. La caracterización estructural ayudó a comprender mejor las distintas propiedades observadas, ya que estos materiales no son fáciles de crecer sin mezcla de fases. Se estudiaron dos clases de muestras, una con mezcla de fases tetragonal y hexagonal y la otra, solo con la fase tetragonal. Cada una de estas clases de cristales tiene sus propias características tanto en el estado normal como en el superconductor. La principal diferencia que da origen a ambos tipos de muestras es la temperatura de crecimiento. Por debajo de 457°C , para el caso de FeSe, se obtienen cristales solo con la fase tetragonal, mientras que a mayores temperaturas se forman con mezcla de fases.

El objetivo principal de esta tesis fue, a partir de mediciones de transporte, obtener información de la estructura de bandas y de los distintos cambios que sufre el material en función de la temperatura. Dependiendo de la región de temperatura estudiada se hacen importantes distintas características de la superficie de Fermi, del material en general o de la mezcla de fases. Por lo tanto, se va a dividir a las conclusiones en tres regiones de temperaturas: Altas temperaturas (entre ambiente y T_s), temperaturas intermedias (entre T_s y T_c) y bajas temperaturas (por debajo de T_c). Las muestras de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x > 0.3$ no van a tener la región de temperaturas intermedias ya que no tienen transición estructural.

Altas temperaturas ($T > T_s$)

A temperaturas por encima de la transición estructural se hace evidente el carácter semimetálico de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$. Es decir, debido al bajo número de portadores, a medida que aumenta la temperatura se hace importante la contribución de portadores térmicamente activados. Esto se va a reflejar en la resistividad con la presencia de un máximo en función de la temperatura. En el caso de $\beta\text{-FeSe}$, la resistividad me-

dida con la corriente en la dirección del eje c presenta el máximo a una temperatura $T^*=228(1)$ K. Mientras que para la corriente en el plano ab , se encuentra por encima de temperatura ambiente. Los máximos para ambas direcciones de la corriente se pueden explicar utilizando un modelo donde la conductividad tiene dos contribuciones, una térmicamente activada y otra metálica. Un solo valor del *pseudo-gap* explica el comportamiento en ambas direcciones mientras que la diferencia en temperatura está dada por la parte metálica de la resistividad. Esta anisotropía electrónica es de esperar debido a la anisotropía cristalina.

Por otro lado, al reemplazar selenio por telurio, se observa una disminución de la temperatura del máximo tanto en las muestras con mezcla de fases como en las que solo presentan la fase tetragonal. Esto puede estar relacionado con un cambio en el valor del *pseudo-gap* o en la metalicidad del compuesto. En el caso de que el *pseudo-gap* esté relacionado con el acoplamiento espín-órbita, no debería cambiar demasiado su valor al reemplazar selenio por telurio, ya que las bandas que participan de la conducción son las provenientes de los orbitales del hierro. Por lo tanto, la disminución de T^* estaría relacionada con la contribución metálica.

Respecto de la transición estructural, depende fuertemente del contenido de telurio o azufre. Su máximo valor en temperatura se encuentra para β -FeSe, mientras que disminuye para cualquier sustitución. En el caso de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ con $x > 0.3$ ya no se observa la transición. Es decir, la fase superconductora tiene simetría tetragonal al contrario que en el resto donde es ortorrómbica. No se puede saber con precisión la concentración donde desaparece la transición estructural ya que lo hace en una zona donde no es estable obtener cristales.

Temperaturas intermedias ($T_c < T < T_s$)

Por debajo de la transición estructural hay un importante cambio en las propiedades del material, aparece magnetorresistencia en todas las configuraciones de corriente y campo estudiadas para el caso de β -FeSe. La magnetorresistencia transversal siempre es positiva y se la puede entender proponiendo un modelo de dos bandas, con movilidades y tiempos de relajación anisotrópicos. En el caso de la resistividad transversal en función del campo magnético aplicado a lo largo del eje c , se observa un comportamiento fuertemente no lineal y dependiente de la temperatura. Este también es un indicio de que varias bandas participan de la conducción. Por otro lado, para el caso de la magnetorresistencia longitudinal con la corriente y el campo en la dirección del eje c se obtienen valores negativos por debajo de T_s . Este es un comportamiento intrínseco de β -FeSe que está asociado a las fluctuaciones de espín. Estas son anisotrópicas y están dirigidas principalmente en la dirección del eje c . El hecho de que se observen en la resistividad características dadas por las fluctuaciones de espín es un resultado

muy importante ya que nos indica que los electrones interactúan con los momentos magnéticos. Además, hasta ahora, solo se habían obtenido indicios de estas en experimentos de difracción inelástica de neutrones[56]. Por otro lado, cuando están presentes las contribuciones del comportamiento multibanda como en el caso de $I||ab$ y $H||c$ tienen un valor mayor que la parte negativa dando como resultado algo positivo. La ausencia de magnetorresistencia por encima de T_s da una idea de la importancia y la magnitud de la reestructuración del sistema. Por debajo de T_s , el valor porcentual de la magnetorresistencia es muy sensible a las impurezas presentes en los cristales. En el caso de las muestras con mezcla de fases casi no se alcanza a observar magnetorresistencia.

Para estudiar la diferencia entre las resistividades a lo largo de los ejes cristalinos a y b de la fase ortorrómbica se aplicó una presión uniaxial para eliminar las maclas del sistema. Sin embargo, β -FeSe es muy sensible a la presión externa, dando como resultado una diferencia que parece estar más relacionada con la presión que con una característica intrínseca del material. Sin embargo, la diferencia entre las resistividades de ambas direcciones en el plano desaparece abruptamente por debajo de ~ 50 K. Esto parece indicar una nueva modificación en el sistema que viene acompañada por un cambio de signo del coeficiente Hall a esta misma temperatura. Por lo tanto, puede haber más física involucrada en este rango de temperatura.

Bajas temperaturas ($T < T_c$)

En el estado superconductor de cristales sin mezcla de fases también hay indicios del comportamiento de múltiples bandas. Por otro lado, las maclas que se forman en la transición estructural actúan como centros de anclaje para la red de vórtices. Al aplicar una presión externa, se modifica la configuración de maclas disminuyendo la corriente crítica, al mismo tiempo que aumenta el valor de T_c debido a la presión que ejerce el pegamento sobre la muestra.

Una diferencia muy importante entre las muestras con y sin mezcla de fases es la temperatura de la transición superconductor. En mediciones de resistividad, los cristales con mezcla de fases tienen una temperatura crítica de 12.2(2) K, mientras que es de 9.5(1) K en β -FeSe. Este es un resultado asombroso ya que las muestras con menor contenido de hierro y que presentan coexistencia de fases tiene una mayor T_c . Para estudiar este resultado se utilizaron mediciones de difracción de neutrones en policristales con las mismas características que ambos tipos de cristales. Las mediciones obtenidas son consistentes con que existan tensiones en la interfase entre las fases tetragonal y hexagonal. Debido a la sensibilidad de la T_c con la presión, esto nos daría una mayor temperatura crítica en las muestras con mezcla de fases en las mediciones de transporte. Por otro lado, como la presión solo está en las interfases, no se observa

este incremento de la temperatura crítica en el caso de mediciones de bulto como la magnetización.

Por otro lado, la caracterización estructural indica que las muestras con mezcla de fases tienen, además de β -FeSe, la fase hexagonal Fe_7Se_8 . La interfaz entre ambas fases forma defectos correlacionados. Estos se encuentran en ángulos bien definidos y actúan como centros de anclaje para la red de vórtices. Este ángulo está relacionado con una estructura densa de vacancias de la fase espuria por la cual se unen ambas fases. Al agregar telurio, desaparece el orden de vacancias en la fase espuria. Esto da como resultado que ya no hay una unión clara entre ambos materiales y no se forman estos centros de anclaje. Lo cual es consistente con las mediciones de transporte.

Finalmente, como perspectivas se pueden destacar varios puntos. En primer lugar, sería interesante medir la resistividad propia de los ejes a y b en el caso de β -FeSe, ya que se espera una diferencia por haber una transición nemática junto con la transición estructural. Para obtener una diferencia genuina entre la resistividad en ambas direcciones habría que poder controlar el valor de la presión de manera externa al sistema y de esta manera eliminar la presión aplicada por debajo de la transición estructural. Por otro lado, en la zona por debajo de 50 K puede haber alguna transición o reestructuración interesante de caracterizar, debido tanto al cambio en la respuesta a la presión externa, como al signo del coeficiente Hall. Respecto de las sustituciones, sería interesante reducir la zona de miscibilidad en el caso de telurio y tener un rango más amplio de dopaje para el azufre. En ambos casos, el objetivo sería estudiar cómo desaparece la transición estructural y si compite o no con la transición superconductora.

Apéndice A

Señal Hall en la resistividad longitudinal

En varias mediciones de resistividad longitudinal se observa una diferencia al medir con un campo magnético H o con $-H$ como se muestra en la figura A.1. Esto se hace más evidente para temperaturas bajas ($T < 20$ K) y campos grandes ($\mu_0 H \sim 16$ T). Lo cual coincide con la temperatura en donde la resistividad transversal aumenta considerablemente como se ve en la figura A.2.

A continuación se realiza una estimación de la desalineación que deberían tener los contactos de voltaje para que la señal Hall sume una contribución apreciable a la resistividad longitudinal.

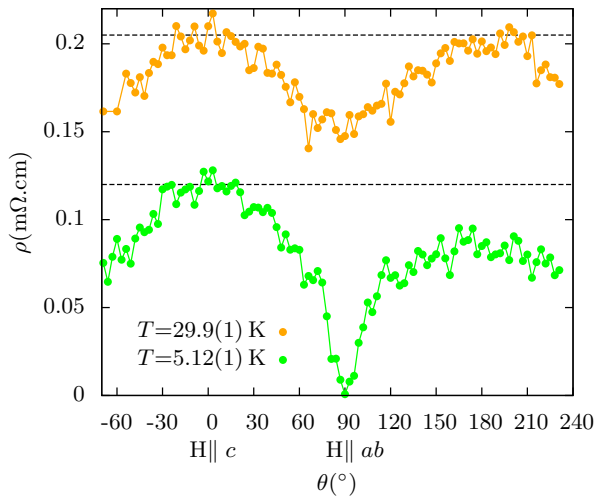


Figura A.1: Resistividad longitudinal en función del ángulo entre el campo magnético aplicado y el eje c para un cristal de β -FeSe, $T = 5.12(1)$ y $29.9(1)$ K y $\mu_0 H = 16$ T.

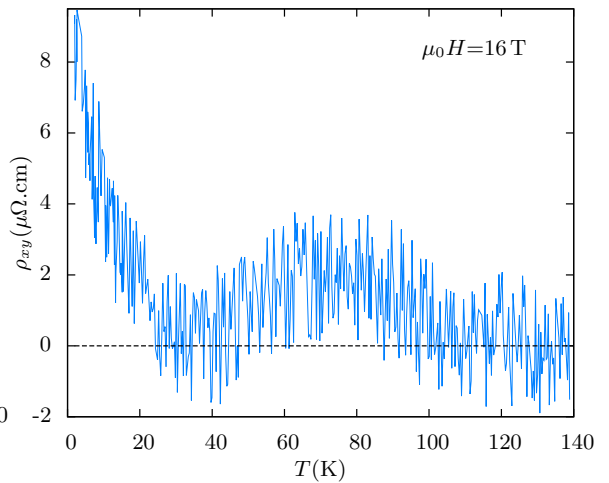


Figura A.2: Resistividad transversal en función de la temperatura para un cristal de β -FeSe con un campo magnético aplicado de 16 T paralelo al eje c .

La corriente y el campo eléctrico están relacionados por el tensor conductividad, si el problema es en 2 dimensiones obtenemos,

$$\vec{j} = \bar{\sigma} \vec{E} \quad \Rightarrow \quad \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \end{pmatrix} = \frac{1}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}} \begin{pmatrix} \sigma_{yy} & -\sigma_{xy} \\ -\sigma_{yx} & \sigma_{xx} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} j_x \\ j_y \end{pmatrix} \quad (\text{A.1})$$

donde σ_{hk} es la conductividad para un campo eléctrico en la dirección k , dada una corriente en la dirección h . La diferencia de potencial entre dos puntos de la muestra está dada por,

$$\Delta V = \int_1^2 \vec{E} \cdot d\vec{l}. \quad (\text{A.2})$$

Suponiendo que la corriente está en la dirección del eje x , $j_y = 0$, obtenemos que la diferencia de potencial está dada por,

$$\Delta V = \frac{\sigma_{yy}l_x - \sigma_{yx}l_y}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}} j_x = R j_x, \quad (\text{A.3})$$

donde l_x y l_y son las distancias entre los contactos de voltaje en las direcciones x e y , respectivamente y R es la resistencia. Por lo tanto, la diferencia normalizada entre la resistencia con un campo aplicado H o con $-H$ se puede escribir como,

$$\left| \frac{R(\mu_0 H) - R(-\mu_0 H)}{R(\mu_0 H) + R(-\mu_0 H)} \right| = \left| \frac{\sigma_{yx}l_y}{\sigma_{yy}l_x} \right| = \left| \frac{\rho_{xy}l_y}{\rho_{xx}l_x} \right|. \quad (\text{A.4})$$

Se utilizó que $\sigma_{hk}(\mu_0 H) = s\sigma_{hk}(-\mu_0 H)$, donde $s = -1$ si los índices son diferentes mientras que $s = 1$ si son iguales. Además, $\rho_{xx} = \frac{\sigma_{yy}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}}$ y $\rho_{xy} = \frac{\sigma_{yx}}{\sigma_{xx}\sigma_{yy} - \sigma_{xy}\sigma_{yx}}$. Hay que observar que si los contactos están perfectamente alineados en la dirección y , la diferencia entre $R(\mu_0 H)$ y $R(-\mu_0 H)$ es nula.

En la figura A.3 se muestra la diferencia normalizada entre la resistencia con H y con $-H$ para distintos cristales de β -FeSe con $\mu_0 H = 16$ T. Además se lo compara con ρ_{xy}/ρ_{xx} . Hay casos donde $|(R(\mu_0 H) - R(-\mu_0 H))/(R(\mu_0 H) + R(-\mu_0 H))|$ toma valores parecidos a ρ_{xy}/ρ_{xx} , lo que significa que la desalineación es tal que $l_x \simeq l_y$. Esto puede pasar, debido a que los contactos de voltaje en muchas muestras no son puntuales. En este caso, el punto en el que está haciendo mejor contacto puede ser diferente en ambos lados de la muestra y no ser despreciable el valor de l_y como se esquematiza en el recuadro de la figura A.3. Por debajo de 20 K para $\mu_0 H = 16$ T, ρ_{xy} aumenta considerablemente su valor y se hace más notable la posible desalineación.

En el caso de la corriente en el eje c y el campo en esta misma dirección, la contribución de la señal Hall a la resistividad longitudinal es prácticamente nula. Por un lado, los contactos de voltaje tendrían que estar desalineados respecto del eje c . Esta alineación se puede verificar con la temperatura a la que se encuentra el máximo en la resistividad a campo nulo como se mostró en el capítulo 6. Además para la señal

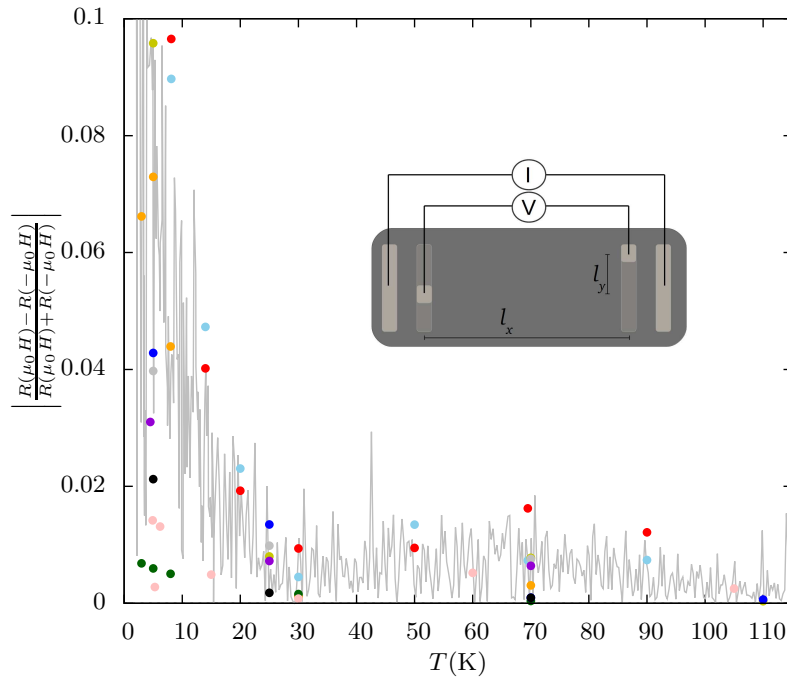


Figura A.3: Diferencia normalizada entre la resistencia con un campo magnético aplicado H y $-H$, es decir $\frac{R(\mu_0 H) - R(-\mu_0 H)}{R(\mu_0 H) + R(-\mu_0 H)}$ (puntos). En línea continua se muestra ρ_{xy}/ρ_{xx} . En ambos casos es para cristales de β -FeSe con un campo aplicado de $\mu_0 H = 16$ T. *Recuadro* : Esquema de las posiciones de los contactos de corriente y voltaje. Se indica la definición de l_x y l_y .

Hall importa la componente del campo magnético perpendicular a la corriente y a los contactos de voltaje. La cual está dada por $\mu_0 H \cdot \sin \theta$ donde θ es la desalineación entre el campo y la corriente. Una desalineación importante es del orden de $\theta \simeq 10^\circ$ lo cual nos da que $\mu_0 H \cdot \sin \theta \simeq 2.8$ T, para $\mu_0 H = 16$ T. Para estos valores de campo, ρ_{xy} es casi despreciable como se ve en la figura 6.10 para el caso de la corriente en el plano ab . Se podría esperar que ρ_{xy} tenga un comportamiento similar cuando la corriente está en el eje c .

Como conclusión, la contribución de la señal Hall al voltaje longitudinal puede ser importante y dar un error en la medición del orden del 5% para temperaturas menores a 20 K y campos de 16 T. Al aumentar la temperatura o disminuir el campo magnético se reduce el error en la medición. Para obtener buenos datos con campo magnético, hay que medir con H y con $-H$. De la suma se obtiene la magnetorresistencia, mientras que la resta da la señal Hall. Sin embargo, una forma de estimar si estas dos mediciones son necesarias, es medir una dependencia angular por debajo de 20 K con un campo magnético aplicado de 16 T. De la diferencia entre los valores con H y con $-H$ se puede obtener una idea de la desalineación de los contactos. Por otro lado, cuando la corriente se encuentra en el eje c la contribución de la señal Hall es mucho menor debido a que la alineación de los contactos se puede verificar a campo nulo observando la posición del máximo en la resistividad.

Apéndice B

Efecto Seebeck en β -FeSe

Como se vio en los ejemplos del capítulo 2, el coeficiente Seebeck en β -FeSe cambia de signo positivo a negativo por debajo de $T \sim 50$ K aumentando considerablemente su valor absoluto. Por debajo de esta temperatura, hay que tener especial cuidado en las mediciones de resistividad ya que se puede estar sumando un voltaje espurio de la señal Seebeck. Para que esto suceda, tiene que haber un gradiente de temperatura a lo largo del cristal. Ejemplos de esta situación son que algún contacto de corriente sea más resistivo que el resto o que el cristal tenga mejor acople térmico con el portamuestra en una zona respecto de otra. También puede haber una contribución de los cables del equipo a la señal Seebeck a lo largo de todo el rango de temperatura en estudio.

Por otro lado, si la corriente es baja, la señal Seebeck puede ser comparable con el voltaje longitudinal. El voltaje medido está dado por,

$$\Delta V = IR + S\nabla T. \quad (\text{B.1})$$

Es decir, por una diferencia de tensión debida a la corriente aplicada al cristal, más otro término proveniente del voltaje Seebeck. Este último incluye a alguna diferencia de temperatura en la muestra y la contribución Seebeck de los cables. El método de medición consiste en colocar la corriente en un sentido, $+I$, y luego invertirla, $-I$. Por lo tanto, se obtienen los voltajes,

$$\begin{aligned} V^+ &= IR + S\nabla T, \\ V^- &= -IR + S\nabla T. \end{aligned} \quad (\text{B.2})$$

Al restar ambos voltajes, idealmente se obtiene solo la parte resistiva. Sin embargo, en una medición en función de la temperatura, puede pasar que el término $S\nabla T$ no se anule completamente en la resta de los voltajes. Esto puede ser si el coeficiente Seebeck varía fuertemente con la temperatura o si hay un cambio del gradiente durante la medición. Al medir la resistencia aumentando o disminuyendo la temperatura, los

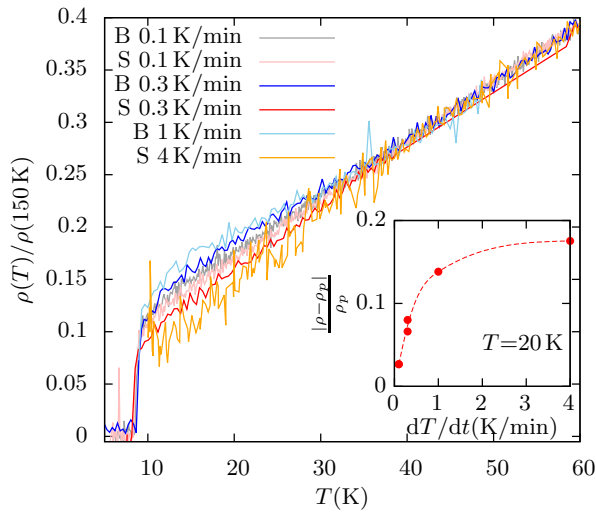


Figura B.1: Resistividad normalizada por su valor en 150 K en función de la temperatura. Se muestran datos con distintas velocidades de medición subiendo (S) o bajando (B) la temperatura. *Recuadro* : Diferencia normalizada entre los datos aumentando o disminuyendo la temperatura con la curva de equilibrio ($dT/dt \rightarrow 0$) en función de la velocidad de medición.

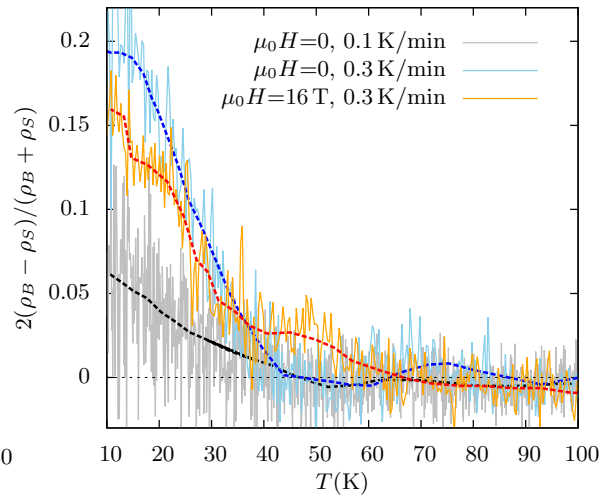


Figura B.2: Diferencia normalizada entre las mediciones subiendo y bajando la temperatura en función de T . Se muestran curvas para distintas velocidades de medición con y sin campo magnético aplicado. En líneas de puntos se muestra un suavizado de las mediciones.

gradientes tienen signos opuestos y pueden dar origen a una histéresis. Un ejemplo de este caso se muestra en la figura B.1, donde hay una diferencia en las mediciones de la resistividad aumentando y disminuyendo la temperatura. Esta diferencia se incrementa al aumentar la velocidad de medición, ver el recuadro de la figura. Por otro lado, en la figura B.2 se muestra la diferencia entre la subida y la bajada normalizada por su valor de equilibrio. Acá se ve claramente que la diferencia entre ambas mediciones comienza cuando el coeficiente Seebeck en β -FeSe se hace más importante[21]. Esto podría estar indicando que gran parte del voltaje Seebeck se debe a una diferencia de temperatura en la muestra.

Como prueba de que esta histéresis se debe a una contribución espuria del Seebeck y no es un comportamiento intrínseco del material se realizó el siguiente análisis. Se supone que V^+ y V^- no corresponden a la misma temperatura. En el proceso de medición se mide T_1 , V^+ , V^- y finalmente T_2 , como se muestra en la figura B.3. Si suponemos que la temperatura varía linealmente, las temperaturas a las que se encuentra el sistema en la medición de cada voltaje serían $T(V^+) = 0.75T_1 + 0.25T_2$ y $T(V^-) = 0.25T_1 + 0.75T_2$. Si se hace una extrapolación lineal de los valores de V^+ y V^- y se los calcula en $T_m = (T_1 + T_2)/2$ se puede obtener ambos voltajes a la misma temperatura y de la resta obtener la resistividad. En la figura B.4 se muestra la resistividad con un comportamiento similar al de la figura B.1 pero más pronunciado. Se muestra la resistencia para varios valores de corriente utilizada. La diferencia con



Figura B.3: Esquema del orden en el que se realiza el proceso de medición.

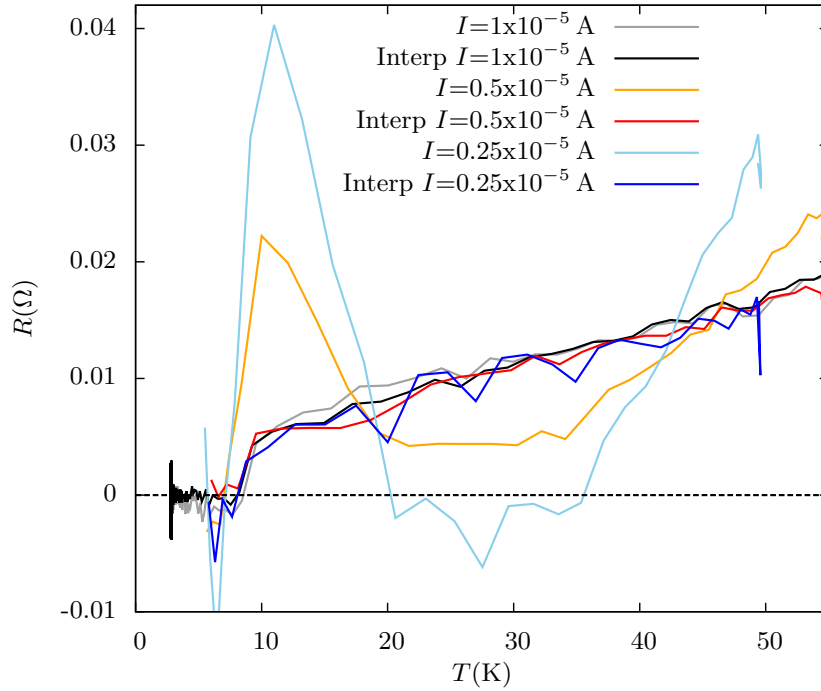


Figura B.4: Resistividad en función de la temperatura para diferentes valores de corriente con y sin utilizar la corrección a la temperatura del voltaje medido. Los casos donde se utilizó la corrección se indican con *Interp*. Para todos los casos se mide disminuyendo la temperatura.

el valor de equilibrio es más importante cuanto más chica es la corriente utilizada. El caso de $I=1 \times 10^{-5} \text{ A}$ es el más similar al de la figura B.1. Luego de hacer la corrección interpolando se obtiene el valor de equilibrio donde desaparece totalmente la histéresis en todos los casos.

Como conclusión, es importante hacer contactos de baja resistencia y que la muestra tenga un acople térmico homogéneo con el portamuestra. Por otro lado, también es conveniente medir con una corriente lo más grande posible, asegurándose de que no esté aumentando la temperatura de la muestra. De esta manera el término Seebeck es menor en comparación con el resistivo y de la resta $V^+ - V^-$ se puede obtener R . Además, la velocidad de medición tiene que ser lo más baja posible para que no haya una diferencia importante entre las temperaturas T_1 y T_2 . También, es útil hacer una corrección interpolando V^+ y V^- a su valor en una temperatura T_m después de la medición para terminar de eliminar la posible contribución del efecto Seebeck.

Apéndice C

Presión uniaxial

En primer lugar se presenta el dispositivo empleado para realizar una presión uniaxial. Este consiste en una planchuela de cobre con un agujero del tamaño del cristal. A la muestra de β -FeSe se la pega con barniz GE7031 de dos extremos opuestos a los bordes del agujero, como se muestra en la figura C.1. Al disminuir la temperatura, los materiales se van a contraer y se va a ejercer una presión sobre el cristal, debido a que el cobre y el β -FeSe no tienen los mismos coeficientes de expansión.

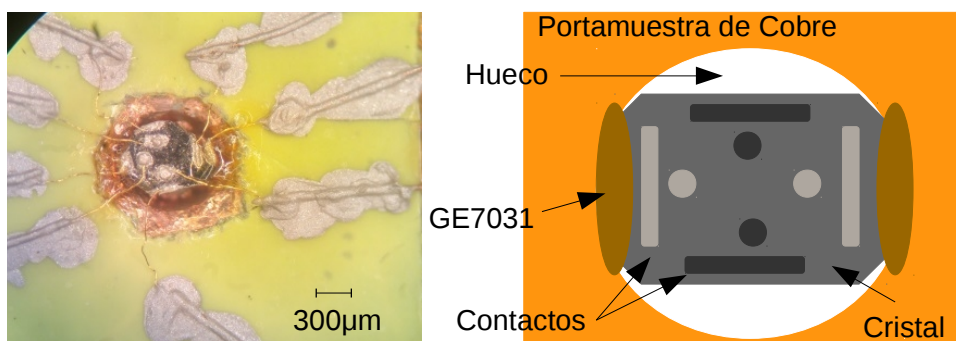


Figura C.1: *Izquierda* : Foto del cristal de β -FeSe pegado de dos extremos a los bordes de un hueco de una planchuela de cobre. *Derecha* : Esquema del dispositivo utilizado para aplicar una tensión uniaxial al cristal de β -FeSe.

Para poder aplicar la tensión uniaxial en la dirección del eje a o b de la fase ortorrómbica es necesario identificar los ejes cristalinos. Para esto se utilizó un experimento de difracción de RX como se muestra en la figura C.2a). Se realizó un barrido ϕ con $\chi=90^\circ$ y $2\theta=48.3^\circ$, en el cual se observa un máximo en $\phi=144.3^\circ$ correspondiente al plano (200). En la figura C.2b) se indica la definición de $\phi=0^\circ$, $\phi=144.3^\circ$ y la posición de los contactos. Se puede ver que el eje a de la fase tetragonal está a 50.4° de la dirección de los contactos. Como los ejes a y b de la fase ortorrómbica se encuentran a 45° del eje a de la fase tetragonal, se obtiene que la tensión se está

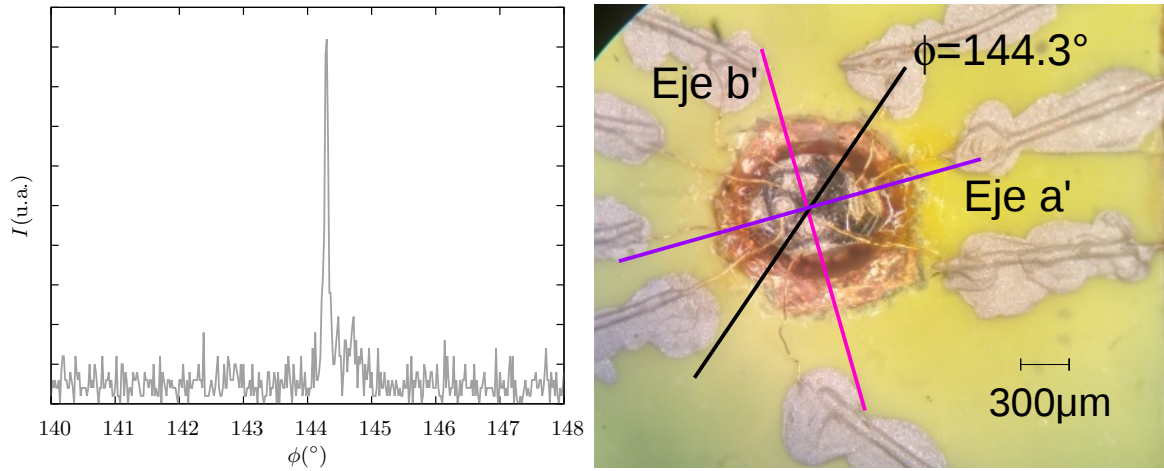


Figura C.2: a) Barrido ϕ para $\chi=90^\circ$ y $2\theta=48.3^\circ$. b) Se indica $\phi=144.3^\circ$ siendo el ángulo del máximo en el barrido ϕ y corresponde al eje a de la fase tetragonal. También muestra la posición de los ejes a' y b' de la fase ortorrómbica respecto de los contactos para mediciones de resistividad.

realizando prácticamente en la dirección deseada.

Finalmente, se presenta una estimación de la presión ejercida por el portamuestra de cobre sobre el cristal al disminuir la temperatura. Entre 294 y 81 K, el cobre va a sufrir un cambio relativo de longitud¹ de $\Delta L/L=3.26 \times 10^{-3}$. Mientras que en β -FeSe se obtiene un cambio de $\Delta L/L=1.90 \times 10^{-3}$ en el mismo rango de temperaturas calculado con el cambio en el parámetro de red. Por lo tanto, de la resta² se obtiene que el cambio en la longitud debido a estar pegado al cobre es $\Delta L/L=1.36 \times 10^{-3}$. Es decir, el portamuestra ejerce una presión sobre el cristal. Teniendo en cuenta que el módulo de compresibilidad en β -FeSe es $E \simeq 42$ GPa[106], la tensión uniaxial resultante sobre la muestra sería un esfuerzo de compresión dado por $\sigma = E \cdot \Delta L/L = 0.057$ GPa. Sin embargo, en la referencia [118] hacen un experimento similar de presión uniaxial donde estiran la muestra. En este caso, obtienen que la resistividad aumenta en la dirección de la tensión al igual que en nuestro caso, como se ve en la figura 6.15. Esto hace pensar que, al contraerse el hueco en el cobre, la muestra se pandea y se termina tensionando, en vez de contraerse. Por lo que la cuenta anterior ya no sería válida.

Como conclusión, se está realizando una tensión uniaxial en la dirección del eje a o b de la fase ortorrómbica. Esto puede servir para disminuir o eliminar las maclas que se forman por debajo de la transición estructural.

¹<https://www.copper.org/resources/properties/cryogenic/images/Thermal-Expansion-Coefficient.gif>

²No se tiene en cuenta al barniz GE7031 en esta estimación, debido a que es una capa muy delgada y se va a considerar despreciable su cambio de longitud (L_{GE7031}) respecto de la del cristal o la del hueco en la planchuela de cobre (L).

Apéndice D

Régimen térmicamente activado

Los cristales de $\text{FeSe}_{1-x}\text{Te}_x$ tienen un máximo en la resistividad que se asocia con un cambio del comportamiento metálico a uno térmicamente activado a mayores temperaturas. Resultados con estas características se muestran en los capítulos 4 y 8, mientras que se estudian en más profundidad en el capítulo 6 para β -FeSe. En este apéndice se analiza si el cambio de la posición del máximo con el contenido de telurio puede estar relacionado principalmente con dos factores: cambios en la metalicidad o en el valor del *pseudo-gap*. En primer lugar, el reemplazar selenio por telurio puede hacer que el material sea menos metálico. Por otro lado, si el valor del *pseudo-gap* cambia con el contenido de telurio se puede modificar la posición del máximo de la resistividad. Para ver cómo influyen estos cambios en la resistividad se utilizó la ecuación propuesta en el capítulo 6,

$$\sigma = \sigma_G + \sigma_M = (r_g e^{\frac{\Delta}{T}})^{-1} + (r_0 + r_{m1}T + r_{m2}T^2)^{-1}, \quad (\text{D.1})$$

donde Δ es el *gap*, $r_{m2}T^2$ y $r_{m1}T$ representan el *scattering* electrón-electrón y con los fonones, respectivamente y r_0 es la resistividad residual[104]. En ausencia de campo magnético aplicado, la resistividad está dada por $\rho = \sigma^{-1}$.

En la figura D.1 se muestra la resistividad calculada para tres valores del *pseudo-gap* con un mismo conjunto de constantes metálicas. En la tabla D.1 se muestran los valores utilizados en la ecuación D.1 para obtener las gráficas de la figura, donde se tomó como base los valores obtenidos para el caso de β -FeSe en el capítulo 6. Se puede ver que, mientras menor es el valor del *pseudo-gap*, el máximo se encuentra a temperaturas más bajas debido a que aparecen antes los portadores térmicamente activados. Esto indicaría que el agregar telurio tendería a disminuir el *pseudo-gap*. Sin embargo, el *gap* que observan en la referencia [49] tiene su origen en el acoplamiento espín-órbita y no debería cambiar demasiado su valor al reemplazar selenio por telurio ya que está relacionado con las bandas asociadas a los orbitales del hierro.

Por otro lado, en la figura D.2 se modifica la contribución tipo metálica de la

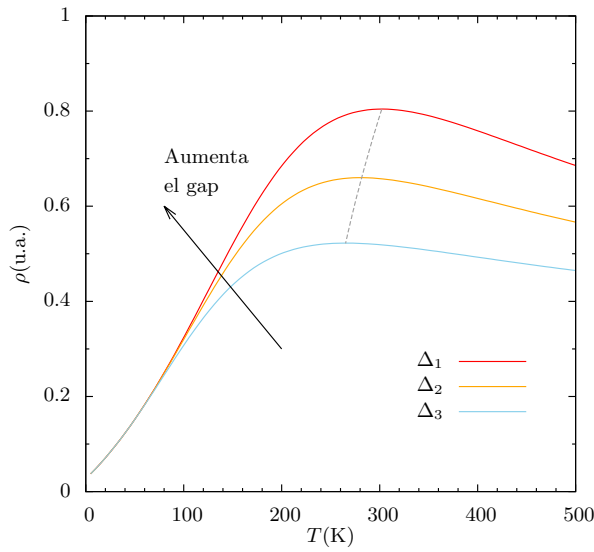


Figura D.1: Resistividad calculada para distintos valores del *pseudo-gap*. En línea de puntos se muestra la posición del máximo.

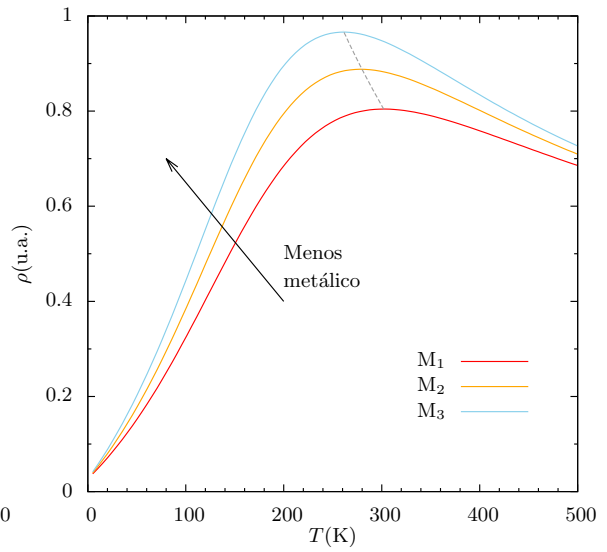


Figura D.2: Resistividad calculada para distintos valores de metalicidad. En línea de puntos se muestra la posición del máximo.

	Δ (meV)	r_g (m Ω .cm)	r_0 (m Ω .cm)	r_{m1} (m Ω .cm.K $^{-1}$)	r_{m2} (m Ω .cm.K $^{-2}$)
Δ_1	45	0.3	2.7×10^{-2}	2×10^{-3}	9.9×10^{-6}
Δ_2	35	0.3	2.7×10^{-2}	2×10^{-3}	9.9×10^{-6}
Δ_3	25	0.3	2.7×10^{-2}	2×10^{-3}	9.9×10^{-6}
M_1	45	0.3	2.7×10^{-2}	2×10^{-3}	9.9×10^{-6}
M_2	45	0.3	2.7×10^{-2}	2.4×10^{-3}	12×10^{-6}
M_3	45	0.3	2.7×10^{-2}	2.8×10^{-3}	14×10^{-6}

Tabla D.1: Valores utilizados en la ecuación D.1 para graficar la resistividad en las figuras D.1 y D.2.

resistividad mientras se mantiene constante el valor del *pseudo-gap*. El convertirse en un peor metal también va en el sentido de que la temperatura del máximo disminuya, ya que a menores temperaturas empieza a jugar un papel más importante los portadores térmicamente activados. Nuevamente los valores utilizados se muestran en la tabla D.1.

Como conclusión, el cambio en la posición del máximo en las muestras con teluro se podría deber principalmente a que el material parece ser menos metálico cuanto más teluro tiene. Por otro lado, la pérdida de la metalicidad se la podría entender en vista de que al agregar teluro, aumenta el parámetro de red y disminuye el solapamiento de las funciones de onda en cada sitio, lo que se reflejaría en una disminución del *hopping* y por lo tanto, un aumento en la resistividad.

Bibliografía

- [1] Kamihara, Y., Hiramatsu, H., Hirano, M., Kawamura, R., Yanagi, H., Kamiya, T., *et al.* Iron-based layered superconductor: LaOFeP. *Journal of the American Chemical Society*, **128** (31), 10012–10013, 2006. 1
- [2] Kamihara, Y., Watanabe, T., Hirano, M., Hosono, H. Iron-based layered superconductor LaO_{1-x}F_xFeAs (x=0.05-0.12) with T_c = 26 K. *Journal of the American Chemical Society*, **130** (11), 3296–3297, 2008. 1
- [3] Norman, M. R. High-temperature superconductivity in the iron pnictides. *Physics*, **1**, 21, Sep 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/Physics.1.21>. 1
- [4] Kordyuk, A. Iron-based superconductors: Magnetism, superconductivity, and electronic structure (review article). *Low Temperature Physics*, **38** (9), 888–899, 2012. 2, 4
- [5] P M Aswathy, P. M. S. y. U. S., J B Anooja. *Supercond. Sci. Technol.*, **23**, 073001, 2010. 2
- [6] Parker, D. R., Smith, M. J. P., Lancaster, T., Steele, A. J., Franke, I., Baker, P. J., *et al.* Control of the competition between a magnetic phase and a superconducting phase in cobalt-doped and nickel-doped NaFeAs using electron count. *Physical Review Letters*, **104**, 057007, Feb 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.104.057007>. 2
- [7] Chen, F., Xu, M., Ge, Q. Q., Zhang, Y., Ye, Z. R., Yang, L. X., *et al.* Electronic identification of the parental phases and mesoscopic phase separation of K_xFe_{2-y}Se₂ superconductors. *Physical Review X*, **1**, 021020, Dec 2011. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevX.1.021020>. 3, 5
- [8] Izumi, M., Zheng, L., Sakai, Y., Goto, H., Sakata, M., Nakamoto, Y., *et al.* Emergence of double-dome superconductivity in ammoniated metal-doped FeSe. *Scientific reports*, **5**, 2015. 3

- [9] Watson, M., Kim, T., Haghighirad, A., Davies, N., McCollam, A., Narayanan, A., *et al.* Emergence of the nematic electronic state in FeSe. *Physical Review B*, **91** (15), 155106, 2015. 3, 11, 12
- [10] Shimojima, T., Sonobe, T., Malaeb, W., Shinada, K., Chainani, A., Shin, S., *et al.* Pseudogap formation above the superconducting dome in iron pnictides. *Physical Review B*, **89** (4), 045101, 2014. 3
- [11] Johnston, D. C. The puzzle of high temperature superconductivity in layered iron pnictides and chalcogenides. *Advances in Physics*, **59** (6), 803–1061, 2010. URL <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/00018732.2010.513480>. 3
- [12] Watson, M. D., Yamashita, T., Kasahara, S., Knafo, W., Nardone, M., Béard, J., *et al.* Dichotomy between the hole and electron behavior in multiband superconductor FeSe probed by ultrahigh magnetic fields. *Physical Review Letters*, **115**, 027006, Jul 2015. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.115.027006>. 4, 19, 76, 81
- [13] Kittel, C. Introduction to Solid State Physics. 7^a ed^{ón}. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1996. 4
- [14] Dai, P. Antiferromagnetic order and spin dynamics in iron-based superconductors. *Reviews of Modern Physics*, **87** (3), 855, 2015. 5, 109
- [15] Mazin, I. I. Superconductivity gets an iron boost. *Nature*, **464**, 183–186, 2010. URL <http://dx.doi.org/10.1038/nature08914>. 5
- [16] Fernandes, R., Chubukov, A., Schmalian, J. What drives nematic order in iron-based superconductors? *Nature physics*, **10** (2), 97–104, 2014. 5
- [17] Luetkens, H., Klauss, H.-H., Kraken, M., Litterst, F., Dellmann, T., Klingeler, R., *et al.* The electronic phase diagram of the $\text{LaO}_{1-x}\text{F}_x\text{FeAs}$ superconductor. *Nature materials*, **8** (4), 305–309, 2009. 5
- [18] Iimura, S., Matsuishi, S., Sato, H., Hanna, T., Muraba, Y., Kim, S. W., *et al.* Two-dome structure in electron-doped iron arsenide superconductors. *Nature communications*, **3**, 943, 2012. 6
- [19] Das, T., Panagopoulos, C. Two types of superconducting domes in unconventional superconductors. *New Journal of Physics*, **18** (10), 103033, 2016. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/18/i=10/a=103033>. 6, 109
- [20] Vaknin, D. Magnetic nematicity: A debated origin. *Nature materials*, **15** (2), 131–132, 2016. 6, 10, 13

- [21] Kasahara, S., Watashige, T., Hanaguri, T., Kohsaka, Y., Yamashita, T., Shimoyama, Y., *et al.* Field-induced superconducting phase of FeSe in the BCS-BEC cross-over. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111** (46), 16309–16313, 2014. 6, 19, 20, 63, 71, 87, 88, 122
- [22] Kasahara, S., Yamashita, T., Shi, A., Kobayashi, R., Shimoyama, Y., Watashige, T., *et al.* Giant superconducting fluctuations in the compensated semimetal FeSe at the BCS-BEC crossover. *Nature Communications*, **7**, 12843, 2016. 6, 19, 20, 83
- [23] Watashige, T., Arsenijević, S., Yamashita, T., Terazawa, D., Onishi, T., Opherdien, L., *et al.* Quasiparticle excitations in the superconducting state of FeSe probed by thermal hall conductivity in the vicinity of the BCS-BEC crossover. *Journal of the Physical Society of Japan*, **86** (1), 014707, 2016. 6
- [24] Ge, J.-F., Liu, Z.-L., Liu, C., Gao, C.-L., Qian, D., Xue, Q.-K., *et al.* Superconductivity above 100 K in single-layer FeSe films on doped SrTiO₃. *Nature materials*, **14** (3), 285–289, 2015. 7, 10
- [25] Katayama, N., Ji, S., Louca, D., Lee, S., Fujita, M., J. Sato, T., *et al.* Investigation of the spin-glass regime between the antiferromagnetic and superconducting phases in Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}. *Journal of the Physical Society of Japan*, **79** (11), 113702, 2010. 7, 44
- [26] Mizuguchi, Y., Takano, Y. Review of Fe chalcogenides as the simplest Fe-based superconductor. *Journal of the Physical Society of Japan*, **79** (10), 102001, 2010. 7, 101
- [27] Fang, M. H., Pham, H. M., Qian, B., Liu, T. J., Vehstedt, E. K., Liu, Y., *et al.* Superconductivity close to magnetic instability in Fe(Se_{1-x}Te_x)_{0.82}. *Physical Review B*, **78**, 224503, Dec 2008. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.78.224503>. 7, 38
- [28] Imai, Y., Sawada, Y., Nabeshima, F., Maeda, A. Suppression of phase separation and giant enhancement of superconducting transition temperature in FeSe_{1-x}Te_x thin films. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **112** (7), 1937–1940, 2015. 7, 104
- [29] Watson, M., Kim, T., Haghighirad, A., Blake, S., Davies, N., Hoesch, M., *et al.* Suppression of orbital ordering by chemical pressure in FeSe_{1-x}S_x. *Physical Review B*, **92** (12), 121108, 2015. 7, 8, 9

- [30] Abdel-Hafiez, M., Zhang, Y.-Y., Cao, Z.-Y., Duan, C.-G., Karapetrov, G., Pudalov, V., *et al.* Superconducting properties of sulfur-doped iron selenide. *Physical Review B*, **91** (16), 165109, 2015. 89, 92, 107
- [31] Abdel-Hafiez, M., Pu, Y., Brisbois, J., Peng, R., Feng, D., Chareev, D., *et al.* Impurity scattering effects on the superconducting properties and the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe. *Physical Review B*, **93** (22), 224508, 2016. 8, 12, 69
- [32] Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., Takano, Y. Substitution effects on FeSe superconductor. *Journal of the Physical Society of Japan*, **78** (7), 074712, 2009. URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/78/074712/>. 8
- [33] Lai, X., Zhang, H., Wang, Y., Wang, X., Zhang, X., Lin, J., *et al.* Observation of superconductivity in tetragonal FeS. *Journal of the American Chemical Society*, **137** (32), 10148–10151, 2015. 8
- [34] Lin, H., Li, Y., Deng, Q., Xing, J., Liu, J., Zhu, X., *et al.* Multiband superconductivity and large anisotropy in FeS crystals. *Physical Review B*, **93** (14), 144505, 2016. 8
- [35] Wu, M., Hsu, F., Yeh, K., Huang, T., Luo, J., Wang, M., *et al.* The development of the superconducting PbO-type β -FeSe and related compounds. *Physica C: Superconductivity*, **469** (9), 340–349, 2009. 8
- [36] Yadav, A. K., Thakur, A. D., Tomy, C. Enhanced superconducting properties in FeCr_xSe. *Solid State Communications*, **151** (7), 557–560, 2011. 8
- [37] Mizuguchi, Y., Tomioka, F., Tsuda, S., Yamaguchi, T., *et al.* Superconductivity at 27 K in tetragonal FeSe under high pressure. *Applied Physics Letters*, **93**, Oct 2008. 8
- [38] Medvedev, S., McQueen, T., Troyan, I., Palasyuk, T., Erements, M., Cava, R., *et al.* Electronic and magnetic phase diagram of β -Fe_{1.01}Se with superconductivity at 36.7 K under pressure. *Nature materials*, **8** (8), 630–633, 2009.
- [39] Masaki, S., Kotegawa, H., Hara, Y., Tou, H., Murata, K., Mizuguchi, Y., *et al.* Precise pressure dependence of the superconducting transition temperature of FeSe: Resistivity and ⁷⁷Se-NMR study. *Journal of the Physical Society of Japan*, **78** (6), 063704, 2009. 8
- [40] Sun, J. P., Matsuura, K., Ye, G. Z., Mizukami, Y., Shimozawa, M., Matsubayashi, K., *et al.* Dome-shaped magnetic order competing with high-temperature super-

- conductivity at high pressures in FeSe. *Nature Communications*, **7** (12146), 2016. 8, 9, 109
- [41] Lee, D.-H. What makes the T_c of FeSe/SrTiO₃ so high? *Chinese Physics B*, **24** (11), 117405, 2015. 10
- [42] Lee, J., Schmitt, F., Moore, R., Johnston, S., Cui, Y.-T., Li, W., *et al.* Interfacial mode coupling as the origin of the enhancement of T_c in FeSe films on SrTiO₃. *Nature*, **515** (7526), 245–248, 2014. 10
- [43] Liu, T. J., Ke, X., Qian, B., Hu, J., Fobes, D., Vehstedt, E. K., *et al.* Charge-carrier localization induced by excess fe in the superconductor Fe_{1+y}Te_{1-x}Se_x. *Physical Review B*, **80**, 174509, Nov 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.174509>. 10, 42, 71
- [44] Chen, T.-K., Chang, C.-C., Chang, H.-H., Fang, A.-H., Wang, C.-H., Chao, W.-H., *et al.* Fe-vacancy order and superconductivity in tetragonal β -Fe_{1-x}Se. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **111** (1), 63–68, 2014. 10
- [45] Li, D., Pan, D., Liu, W., Li, X., Chen, M., Li, S., *et al.* Controllable phase transition for layered β -FeSe superconductor synthesized by solution chemistry. *Chemistry of Materials*, 2016. 10
- [46] Liu, T., Hu, J., Qian, B., Fobes, D., Mao, Z. Q., Bao, W., *et al.* From $(\pi, 0)$ magnetic order to superconductivity with (π, π) magnetic resonance in Fe_{1.02}Te_{1-x}Se_x. *Nature Materials*, **9** (9), 718–720, 2010. 10
- [47] Li, S., de La Cruz, C., Huang, Q., Chen, Y., Lynn, J., Hu, J., *et al.* First-order magnetic and structural phase transitions in Fe_{1+y}Se_xTe_{1-x}. *Physical Review B*, **79** (5), 054503, 2009. 10
- [48] Shimojima, T., Suzuki, Y., Sonobe, T., Nakamura, A., Sakano, M., Omachi, J., *et al.* Lifting of xz/yz orbital degeneracy at the structural transition in detwinned FeSe. *Physical Review B*, **90** (12), 121111, 2014. 11, 12, 13, 77
- [49] Watson, M., Kim, T., Rhodes, L., Eschrig, M., Hoesch, M., Haghighirad, A., *et al.* Evidence for unidirectional nematic bond ordering in FeSe. *Physical Review B*, **94** (20), 201107, 2016. 12, 13, 14, 73, 110, 127
- [50] Nakayama, K., Miyata, Y., Phan, G., Sato, T., Tanabe, Y., Urata, T., *et al.* Reconstruction of band structure induced by electronic nematicity in an FeSe superconductor. *Physical review letters*, **113** (23), 237001, 2014. 12, 77

- [51] Zhang, P., Qian, T., Richard, P., Wang, X., Miao, H., Lv, B., *et al.* Observation of two distinct d_{xz}/d_{yz} band splittings in FeSe. *Physical Review B*, **91** (21), 214503, 2015. 12
- [52] Fedorov, A., Yaresko, A., Kim, T. K., Kushnirenko, Y., Haubold, E., Wolf, T., *et al.* Effect of nematic ordering on electronic structure of FeSe. *Scientific Reports*, **6** (36834), 7, 2016. URL <http://dx.doi.org/10.1038/srep36834>. 12, 13, 14, 77
- [53] Baek, S., Efremov, D., Ok, J., Kim, J., Van Den Brink, J., Büchner, B. Orbital-driven nematicity in FeSe. *Nature materials*, **14** (2), 210–214, 2015. 14
- [54] Wang, Q., Shen, Y., Pan, B., Hao, Y., Ma, M., Zhou, F., *et al.* Strong interplay between stripe spin fluctuations, nematicity and superconductivity in FeSe. *Nature materials*, 2015. 14, 70, 80
- [55] Massat, P., Farina, D., Paul, I., Karlsson, S., Strobel, P., Toulemonde, P., *et al.* Charge-induced nematicity in FeSe. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, pág. 201606562, 2016. 14
- [56] Ma, M., Bourges, P., Sidis, Y., Xu, Y., Li, S., Hu, B., *et al.* Prominent role of spin-orbit coupling in FeSe. *arXiv preprint arXiv:1610.01277*, 2016. 14, 62, 70, 80, 115
- [57] Luo, C., Cheng, P., Wang, S.-H., Chiang, J.-C., Lin, J., Wu, K., *et al.* Unveiling the hidden nematicity and spin subsystem in FeSe. *arXiv preprint arXiv:1603.08710*, 2016. 14, 73
- [58] Böhmer, A., Arai, T., Hardy, F., Hattori, T., Iye, T., Wolf, T., *et al.* Origin of the tetragonal-to-orthorhombic phase transition in FeSe: A combined thermodynamic and NMR study of nematicity. *Physical review letters*, **114** (2), 027001, 2015. 13, 14
- [59] Ziman, J. M. Principles of the Theory of Solids. Cambridge university press, 1972. 15, 18
- [60] Ashcroft, N. W., Mermin, N. D. Solid state physics. Brooks/Cole, Cengage Learning, 1976. 17, 83
- [61] Pallecchi, I., Cagliaris, F., Putti, M. Thermoelectric properties of iron-based superconductors and parent compounds. *Superconductor Science and Technology*, **29** (7), 073002, 2016. 19

- [62] Huynh, K. K., Tanabe, Y., Urata, T., Oguro, H., Heguri, S., Watanabe, K., *et al.* Electric transport of a single-crystal iron chalcogenide FeSe superconductor: Evidence of symmetry-breakdown nematicity and additional ultrafast Dirac cone-like carriers. *Physical Review B*, **90**, 144516, Oct 2014. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.90.144516>. 19, 20, 81
- [63] Okamoto, H. The FeSe (iron-selenium) system. *Journal of phase equilibria*, **12** (3), 383–389, 1991. 21
- [64] Chareev, D., Osadchii, E., Kuzmicheva, T., Lin, J.-Y., Kuzmichev, S., Volkova, O., *et al.* Single crystal growth and characterization of tetragonal FeSe_{1-x} superconductors. *CrystEngComm*, **15** (10), 1989–1993, 2013. 24
- [65] Cullity, B. D. Elements of X-ray diffraction. Addison-Wesley publishing company, Inc., 1956. 26, 28
- [66] Pynn, R. Neutron scattering. A primer. Los Alamos neutron science center. 29
- [67] Squires, G. L. Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering. Cambridge university press, 2012. 30
- [68] Goldstein, J., Newbury, D. E., Joy, D. C., Lyman, C. E., Echlin, P., Lifshin, E., *et al.* Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. Springer science + Business Media New York, 2003. 30
- [69] Goldstein, J., Newbury, D., Joy, D., Lyman, C., Echlin, P., Lifshin, E., *et al.* Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis. 3^a ed^{ón}. 233 Spring Street, New York, N.Y. 10013: Kluwer Academic/Plenum Publishers, 2003. 31
- [70] McElfresh, M. Fundamentals of magnetism and magnetic measurements featuring quantum design's magnetic property measurement system. Quantum Design, 1994. 36
- [71] Okazaki, A., Hirakawa, K. Structural study of iron selenides FeSe_x. I ordered arrangement of defects of Fe atoms. *Journal of the Physical Society of Japan*, **11** (9), 930–936, 1956. URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/11/930/>. 38
- [72] Gawryluk, D. J., Fink-Finowicki, J., Wiśniewski, A., Puźniak, R., Domukhovski, V., Diduszek, R., *et al.* Growth conditions, structure and superconductivity of pure and metal-doped FeTe_{1-x}Se_x single crystals. *Superconductor Science and Technology*, **24** (6), 065011, 2011. URL <http://stacks.iop.org/0953-2048/24/i=6/a=065011>. 38

- [73] Sales, B. C., Sefat, A. S., McGuire, M. A., Jin, R. Y., Mandrus, D., Mozharivskyj, Y. Bulk superconductivity at 14 K in single crystals of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_x\text{Se}_{1-x}$. *Physical Review B*, **79**, 094521, Mar 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.094521>.
- [74] Gresty, N. C., Takabayashi, Y., Ganin, A. Y., McDonald, M. T., Claridge, J. B., Giap, D., *et al.* Structural phase transitions and superconductivity in $\text{Fe}_{1+y}\text{Se}_{0.57}\text{Te}_{0.43}$ at ambient and elevated pressures. *Journal of the American Chemical Society*, **131** (46), 16944–16952, 2009. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja907345x>, pMID: 19863098. 38
- [75] Terzieff, P. The magnetism of the NiAs-type solid solution Fe-Se-Te. *Physica B+C*, **103** (2-3), 158–164, 1981. 38, 39
- [76] Grønvold, F., Haraldsen, H., Vihovde, J. Phase and structural relations in the system iron tellurium. *Acta chemica scandinavica*, **8**, 1927, 1954. URL http://actachemscand.dk/pdf/acta_vol_08_p1927-1942.pdf.
- [77] Zhang, S. B., Sun, Y. P., Zhu, X. D., Zhu, X. B., Wang, B. S., Li, G., *et al.* Crystal growth and superconductivity of FeSe_x . *Superconductor Science and Technology*, **22** (1), 015020, 2009. URL <http://stacks.iop.org/0953-2048/22/i=1/a=015020>. 38
- [78] Terzieff, P., Komarek, K. L. The antiferromagnetic and ferrimagnetic properties of iron selenides with NiAs-type structure. *Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly*, **109** (5), 1037–1047, 1978. 40
- [79] Kawaminami, M., Okazaki, A. Neutron diffraction study of Fe_7Se_8 . II. *Journal of the Physical Society of Japan*, **29** (3), 649–655, 1970. URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJ/29/649/>. 40
- [80] Fang, M., Yang, J., Balakirev, F. F., Kohama, Y., Singleton, J., Qian, B., *et al.* Weak anisotropy of the superconducting upper critical field in $\text{Fe}_{1.11}\text{Te}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$ single crystals. *Physical Review B*, **81**, 020509, Jan 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.020509>. 42, 45
- [81] Sudesh, Rani, S., Das, S., Rawat, R., Bernhard, C., Varma, G. D. Effect of Fe composition on the superconducting properties (T_c , H_{c2} and H_{irr}) of $\text{Fe}_x\text{Se}_{1/2}\text{Te}_{1/2}$ ($x=0.95, 1.00, 1.05$ and 1.10). *Journal of Applied Physics*, **111**, 2012. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3672858>.
- [82] McQueen, T. M., Huang, Q., Ksenofontov, V., Felser, C., Xu, Q., Zandbergen, H., *et al.* *Physical Review B*, **79**, 014522, Jan 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.014522>. 42, 44

- [83] Horigane, K., Takeshita, N., Lee, C.-H., Hiraka, H., Yamada, K. First investigation of pressure effects on transition from superconductive to metallic phase in $\text{FeSe}_{0.5}\text{Te}_{0.5}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, **78** (6), 063705, 2009. URL <http://dx.doi.org/10.1143/JPSJ.78.063705>. 42, 43
- [84] Karlsson, S., Strobel, P., Sulpice, A., Marcenat, C., Legendre, M., Gay, F., *et al.* Study of high-quality superconducting FeSe single crystals: crossover in electronic transport from a metallic to an activated regime above 350 K. *Superconductor Science and Technology*, **28** (10), 105009, 2015. URL <http://stacks.iop.org/0953-2048/28/i=10/a=105009>. 42, 69, 71, 73
- [85] Lei, H., Hu, R., Choi, E. S., Warren, J. B., Petrovic, C. Pauli-limited upper critical field of $\text{Fe}_{1+y}\text{Te}_{1-x}\text{Se}_x$. *Physical Review B*, **81**, 094518, Mar 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.094518>. 45, 46, 92
- [86] Ge, J., Cao, S., Shen, S., Yuan, S., Kang, B., Zhang, J. Superconducting properties of highly oriented $\text{Fe}_{1.03}\text{Te}_{0.55}\text{Se}_{0.45}$ with excess Fe. *Solid State Communications*, **150** (35-36), 1641 – 1645, 2010. URL <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109810003674>. 45, 46
- [87] Kida, T., Kotani, M., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Hagiwara, M. Weak superconducting fluctuations and small anisotropy of the upper critical fields in an $\text{Fe}_{1.05}\text{Te}_{0.85}\text{Se}_{0.15}$ single crystal. *Journal of the Physical Society of Japan*, **79** (7), 074706, 2010.
- [88] Kida, T., Matsunaga, T., Hagiwara, M., Mizuguchi, Y., Takano, Y., Kindo, K. Upper critical fields of the 11-system iron-chalcogenide superconductor $\text{FeSe}_{0.25}\text{Te}_{0.75}$. *Journal of the Physical Society of Japan*, **78** (11), 113701, 2009.
- [89] Khim, S., Kim, J. W., Choi, E. S., Bang, Y., Nohara, M., Takagi, H., *et al.* Evidence for dominant Pauli paramagnetic effect in the upper critical field of single-crystalline $\text{FeTe}_{0.6}\text{Se}_{0.4}$. *Physical Review B*, **81**, 184511, May 2010. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.81.184511>.
- [90] Yadav, C. S., Paulose, P. L. Upper critical field, lower critical field and critical current density of $\text{FeTe}_{0.60}\text{Se}_{0.40}$ single crystals. *New Journal of Physics*, **11** (10), 103046, 2009. URL <http://stacks.iop.org/1367-2630/11/i=10/a=103046>. 46
- [91] Lei, H., Graf, D., Hu, R., Ryu, H., Choi, E., Tozer, S., *et al.* Multiband effects on β -FeSe single crystals. *Physical Review B*, **85** (9), 094515, 2012. 91

- [92] Yeh, K. W., Hsu, H. C., Huang, T. W., Wu, P. M., Huang, Y. L., Chen, T. K., *et al.* Se and Te doping study of the FeSe superconductors. *Journal of the Physical Society of Japan*, **77SC** (Supplement C), 19–22, 2008. URL <http://jpsj.ipap.jp/link?JPSJS/77SC/19/>. 45, 46
- [93] Werthamer, N. R., Helfand, E., Hohenberg, P. C. Temperature and purity dependence of the superconducting critical field, H_{c2} . III. electron spin and spin-orbit effects. *Physical Review*, **147**, 295–302, Jul 1966. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.147.295>. 45, 46, 91
- [94] Palstra, T. T. M., Batlogg, B., van Dover, R. B., Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V. Dissipative flux motion in high-temperature superconductors. *Physical Review B*, **41**, 6621–6632, Apr 1990. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.41.6621>. 46
- [95] Palstra, T. T. M., Batlogg, B., Schneemeyer, L. F., Waszczak, J. V. *Physical Review Letters*, **61**, 1662–1665, Oct 1988. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.61.1662>. 46
- [96] Patel, U., Hua, J., Yu, S. H., Avci, S., Xiao, Z. L., Claus, H., *et al.* Growth and superconductivity of FeSe_x crystals. *Applied Physics Letters*, **94**, 082508, 2009. URL <http://dx.doi.org/10.1063/1.3093838>. 48
- [97] Blatter, G., Feigel'man, M. V., Geshkenbein, V. B., Larkin, A. I., Vinokur, V. M. Vortices in high-temperature superconductors. *Rev. Mod. Phys.*, **66**, 1125–1388, Oct 1994. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.66.1125>. 48, 50
- [98] Okazaki, A. The superstructures of iron selenide Fe₇Se₈. *Journal of the Physical Society of Japan*, **16** (6), 1162–1170, 1961. 51
- [99] McQueen, T. M., Williams, A. J., Stephens, P. W., Tao, J., Zhu, Y., Ksenofontov, V., *et al.* Tetragonal-to-orthorhombic structural phase transition at ~90 K in the superconductor Fe_{1.01}Se. *Physical Review Letters*, **103**, 057002, Jul 2009. URL <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.103.057002>. 59
- [100] Millican, J.Ñ., Phelan, D., Thomas, E. L., Leão, J. B., Carpenter, E. Pressure-induced effects on the structure of the FeSe superconductor. *Solid State Communications*, **149** (17), 707–710, 2009. 65
- [101] Heine, G., Lang, W., Wang, X., Dou, S. Positive in-plane and negative out-of-plane magnetoresistance in the overdoped high-temperature superconductor Bi₂Sr₂CaCu₂O_{8+x}. *Physical Review B*, **59** (17), 11179, 1999. 70

- [102] Yoshida, K., Maeno, Y., Nishizaki, S., Ikeda, S., Fujita, T. Crossover from 3D to 2D metallic conduction in Sr_2RuO_4 . *Journal of Low Temperature Physics*, **105** (5-6), 1593–1598, 1996. 70
- [103] Terashima, T., Kikugawa, N., Kiswandhi, A., Choi, E.-S., Brooks, J. S., Kasahara, S., *et al.* Anomalous Fermi surface in fese seen by Shubnikov–de Haas oscillation measurements. *Physical Review B*, **90** (14), 144517, 2014. 71
- [104] Pavlosiuk, O., Kaczorowski, D., Fabreges, X., Gukasov, A., Wiśniewski, P. Antiferromagnetism and superconductivity in the half-Heusler semimetal HoPdBi . *Scientific reports*, **6**, 2016. 71, 72, 127
- [105] Brandt, N., Kulbachinskii, V. Pressure spectroscopy of impurity states and band structure of bismuth telluride. *Semiconductor science and technology*, **7** (7), 907, 1992. 71
- [106] Zvyagina, G., Gaydamak, T., Zhekov, K., Bilich, I., Fil, V., Chareev, D., *et al.* Acoustic characteristics of FeSe single crystals. *EPL (Europhysics Letters)*, **101** (5), 56005, 2013. 72, 126
- [107] Luo, C., Wu, I., Cheng, P., Lin, J.-Y., Wu, K., Uen, T., *et al.* Quasiparticle dynamics and phonon softening in FeSe superconductors. *Physical Review Letters*, **108** (25), 257006, 2012. 73
- [108] Gnezdilov, V., Pashkevich, Y. G., Lemmens, P., Wulferding, D., Shevtsova, T., Gusev, A., *et al.* Interplay between lattice and spin states degree of freedom in the FeSe superconductor: Dynamic spin state instabilities. *Physical Review B*, **87** (14), 144508, 2013. 73
- [109] Audouard, A., Duc, F., Drigo, L., Toulemonde, P., Karlsson, S., Strobel, P., *et al.* Quantum oscillations and upper critical magnetic field of the iron-based superconductor FeSe . *EPL (Europhysics Letters)*, **109** (2), 27003, 2015. 74
- [110] Kesternich, W. Low-field magnetoresistance in metals. *Physical Review B*, **13** (10), 4227, 1976. 74
- [111] Jaroszynski, J., Hunte, F., Balicas, L., Jo, Y.-j., Raičević, I., Gurevich, A., *et al.* Upper critical fields and thermally-activated transport of $\text{NdFeAsO}_{0.7}\text{F}_{0.3}$ single crystal. *Physical Review B*, **78** (17), 174523, 2008. 76, 91
- [112] Arnold, F., Shekhar, C., Wu, S.-C., Sun, Y., Dos Reis, R. D., Kumar, N., *et al.* Negative magnetoresistance without well-defined chirality in the Weyl semimetal TaP . *Nature communications*, **7**, 2016. 79

- [113] Dos Reis, R., Ajeesh, M., Kumar, N., Arnold, F., Shekhar, C., Naumann, M., *et al.* On the search for the chiral anomaly in Weyl semimetals: The negative longitudinal magnetoresistance. *New Journal of Physics*, **18** (8), 085006, 2016. 80
- [114] Xu, X.-T., Jia, S. Recent observations of negative longitudinal magnetoresistance in semimetal. *Chinese Physics B*, **25** (11), 117204, 2016. 79
- [115] Rullier-Albenque, F., Colson, D., Forget, A. Longitudinal magnetoresistance in Co-doped BaFe₂As₂ and LiFeAs single crystals: Interplay between spin fluctuations and charge transport in iron pnictides. *Physical Review B*, **88** (4), 045105, 2013. 80
- [116] Moriya, T. Spin Fluctuations in Itinerant Electron Magnetism. Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, 1985. 80
- [117] Querales-Flores, J., Amigó, M., Nieva, G., Ventura, C. Normal-state magnetotransport properties of β -FeSe superconductors. *EPL (Europhysics Letters)*, **113** (1), 17005, 2016. 81, 82
- [118] Tanatar, M., Böhmer, A., Timmons, E., Schütt, M., Drachuck, G., Taufour, V., *et al.* Origin of the resistivity anisotropy in the nematic phase of FeSe. *Physical Review Letters*, **117** (12), 127001, 2016. 85, 87, 126
- [119] Knöner, S., Zielke, D., Köhler, S., Wolf, B., Wolf, T., Wang, L., *et al.* Resistivity and magnetoresistance of FeSe single crystals under helium-gas pressure. *Physical Review B*, **91** (17), 174510, 2015. 85, 86, 96, 103, 104
- [120] Vedeneev, S., Piot, B., Maude, D., Sadakov, A. Temperature dependence of the upper critical field of FeSe single crystals. *Physical Review B*, **87** (13), 134512, 2013. 92
- [121] Fasano, Y., Menghini, M. Magnetic-decoration imaging of structural transitions induced in vortex matter. *Superconductor Science and Technology*, **21** (2), 023001, 2008. 92
- [122] Pasquini, G., Luna, D., Nieva, G. Oscillatory dynamics in the vortex matter of twinned and untwinned YBa₂Cu₃O₇ crystals. *Physical Review B*, **76** (21), 212302, 2007. 97
- [123] Jung, S.-G., Kang, J.-H., Park, E., Lee, S., Lin, J.-Y., Chareev, D. A., *et al.* Enhanced critical current density in the pressure-induced magnetic state of the high-temperature superconductor FeSe. *Scientific Reports*, **5** (16385), 2015. 97

-
- [124] Eskildsen, M. R. Vortex lattices in type-II superconductors studied by small-angle neutron scattering. *Frontiers of Physics*, **6** (4), 398–409, 2011. 107

Publicaciones

Asociadas al capítulo 4:

1. *In plane vortex dynamic anisotropy in the iron deficient $Fe_{1-y}Se$ Superconductor.* M. V. Ale Crivillero, M. L. Amigó, D. G. Franco, A. Badía-Majós, J. Guimpel and G. Nieva. J Low Temp Phys **179** (2015) 9-14.
2. *Vortex pinning by intrinsic correlated defects in $Fe_{1-y}Se$.* M. L. Amigó, V. Ale Crivillero, D. G. Franco, A. Badía-Majós, J. Guimpel and G. Nieva. Journal of Physics: Conference Series **507** (2014) 012001.

Asociada a los capítulos 4 y 5:

1. *Intrinsic pinning by naturally occurring correlated defects in $FeSe_{1-x}Te_x$ superconductors.* M. L. Amigó, M. V. Ale Crivillero, D. G. Franco, A. Badía-Majós, J. Guimpel, J. Campo, F. Damay, F. Porcher, A. Condó and G. Nieva. Enviado a Superconductor Science and Technology. ArXiv: 1703.06080

Asociada al capítulo 5:

1. *Influence of the Fe concentration on the superconducting properties of $Fe_{1-y}Se$.* M. L. Amigó, M. V. Ale Crivillero, D. G. Franco, J. Guimpel and G. Nieva. J Low Temp Phys **179** (2015) 15–20.

Asociadas al capítulo 6:

1. *Magnetotransport properties of the ab plane and the c axis of β -FeSe.* M. L. Amigó, G. Nieva, et al. En preparación.
2. *Normal-state magnetotransport properties of β -FeSe superconductors.* J. D. Querales-Flores, M. L. Amigó, G. Nieva and C. I. Ventura. EPL **113** (2015) 17005.

Asociada al capítulo 6 y 7:

1. *Multiband character of β -FeSe: Angular dependence of the magnetoresistance and upper critical field.* M. L. Amigó, V. Ale Crivillero, D. G. Franco and G. Nieva. Journal of Physics: Conference Series **568** (2014) 022005.

Asociada al capítulo 7:

1. *Significant changes produced by the sample montage on the critical current densities J_c and vortex pinning of pristine and proton irradiated β -FeSe single crystals.*
M. L. Amigó, N. Haberkorn, P. Perez, S. Suarez and G. Nieva. En preparación.

Agradecimientos

En primer lugar quería agradecer a las instituciones que hicieron posible que realizara el doctorado, CNEA, CONICET e Instituto Balseiro. También a las que colaboraron para que pudiera viajar a formarme en conferencias y colaboraciones: ICAM, Fundación Williams, Proyecto de colaboración bilateral ECOS-Mincyt.

Por otro lado, quería agradecer a todo el laboratorio de Bajas Temperaturas por todos los momentos compartidos. Tanto en el trabajo diario como en los seminarios de los viernes o en los famosos asados. Tampoco puedo dejar de agradecer a toda la gente con la que comparto todos los mediodías en la cocina de BT. Hacen de los almuerzos un grato momento de distensión.

Como olvidar a todos los estudiantes de la pajarera, aunque sus integrantes hayan ido cambiando con el paso del tiempo hay algo que no cambia: Para los cumpleaños se trae facturas para todo el laboratorio y su incumplimiento puede traer graves consecuencias...

También a la gente con la que colaboré durante estos años en los que trabajé en FeSe, en especial a Nestor, Yanina, Cecilia Ventura, José Querales, Fabiana Gennari, Victoria, Diego y Gladys.

A Gladys por la buena onda, la ayuda, las explicaciones y la libertad con la que pude trabajar estos años.

A Victoria por las charlas, los recreos y todas las mediciones que compartimos.

A mi mamá, mi papá y a mi hermano por apoyarme en mis proyectos.

Finalmente le quería agradecer a Jorge por ser parte de mi vida.

